

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

**Contribuição para o Estudo da Influência da
Presença de Acrilonitrilo sobre a Biodegradabilidade
de Águas Residuais**

Marta Veiga da Silva Mira Nalha

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente,
Perfil Engenharia Sanitária

Orientador: Professora Doutora Maria da Conceição C. Raimundo dos Santos

Lisboa, 2010

Ao meu avô Manuel “Patolas”, in memoriam

Agradecimentos

A concretização desta dissertação, para além do árduo trabalho próprio, apoia-se num elevado número de contribuições vindas de inúmeras pessoas que deram uma mais-valia tão preciosa que sem elas o caminho a percorrer para chegar até aqui teria sido mais difícil. Assim, quero deixar vários agradecimentos:

À Professora Doutora Maria da Conceição C. Raimundo dos Santos, um agradecimento muito especial não só pela oportunidade de desenvolvimento desta dissertação mas também pela confiança, conselhos, apoio e disponibilidade demonstrados e por todos os conhecimentos que me transmitiu.

À D.^a Luísa, à Eng.^a “Nani” e à D.^a Adélia pelo companheirismo, simpatia e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas relacionadas com o funcionamento dos equipamentos aquando as análises laboratoriais.

À Sofia, pelo companheirismo e pelos sorrisos partilhados nos dias mais desgastantes de laboratório.

A todos os meus amigos, desde as marias das cantorias aos colegas de sempre (muitos!), passando pelas meninas do 3º direito (Cláudia, Rita, Sofia), pelos amigos “gestores do ambiente” e “sanitaristas” (Liliana, Margarida, Tiago e Ideias): obrigado pelas palavras, pelo incentivo e pelos momentos de diversão.

Ao Tó-Zé, ao Sal e à Pimenta, pela enorme paciência e carinho e pelas presenças desanuviantes e constantes nos lugares cativos (colo, computador, folhas importantes), respectivamente.

À minha irmã, pelo sacrifício de se tornar filha única e aos meus pais e avó, pela compreensão da ausência para realização desta dissertação, pelo apoio incondicional, pelas lufadas de ar fresco, pela motivação e pelo enorme carinho.

A toda a minha família e muitos mais que ficam por escrever mas que estarão sempre englobados em pensamento... MUITO OBRIGADO!

Sumário

A existência de algumas substâncias em efluentes industriais descarregados em colectores municipais pode comprometer, de forma significativa, a eficiência dos tratamentos biológicos aeróbios aplicados às águas residuais urbanas. Nos efluentes da indústria de produção de fibras sintéticas, a presença de substâncias como o acrilonitrilo, a dimetilamina e a dimetilacetamida, utilizadas nos processos de fabrico, pode afectar a sua biodegradabilidade. Desta forma, foi estudada a biodegradabilidade de diferentes concentrações de acrilonitrilo, isoladamente e em mistura com os dois outros compostos referidos.

Como conclusões gerais, os ensaios de biodegradabilidade de acrilonitrilo indicam que as concentrações de 20 mg/L e 50 mg/L são facilmente biodegradáveis ao final de 48 horas, sendo que a mistura deste composto com dimetilamina em concentrações de 7,5 mg/L, 15 mg/L e 30 mg/L não influencia negativamente a biodegradabilidade evidenciada, sendo esta atingida aos 4 dias.

Contrastando com as conclusões relativas ao acrilonitrilo, os ensaios de biodegradabilidade realizados com a mistura de dimetilacetamida indicam existir uma contribuição por parte deste composto (em concentrações de 500 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L e 3000 mg/L) para redução da biodegradabilidade evidenciada pelo acrilonitrilo, uma vez que quer em conjugação com o acrilonitrilo quer em conjugação com o grupo acrilonitrilo-dimetilamina, é notório um período de adaptação microbiana à degradação de elevadas concentrações de dimetilacetamida, existindo para a maior concentração da conjugação deste composto com acrilonitrilo, um consumo de 23 dias até ser atingido o patamar de biodegradabilidade.

Abstract

The presence of some substances in industrial effluents discharged into sewers may affect significantly the efficiency of the aerobic biological treatment applied to urban wastewater. In effluents from synthetic fiber production industry, the presence of substances such as acrylonitrile, dimethylamine and dimethylacetamide, used in manufacturing processes, may affect its biodegradability. Thus, was studied the biodegradability of different concentrations of acrylonitrile, isolated and in combination with the two other compounds mentioned.

As general conclusions the biodegradability tests with acrylonitrile showed that concentrations of 20 mg/L and 50 mg/L are easily biodegradable in 48 hours and the mixture of this compound with dimethylamine in concentrations of 7,5 mg/L, 15 mg/L and 30 mg/L doesn't have a negative influence on the biodegradability showed (the mixture is biodegradable in 4 days).

On the other hand, the biodegradability tests involving dimethylacetamide showed the existence of a contribution of dimethylacetamide in concentrations of 500 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L and 3000 mg/L, to a reduction of the biodegradability of the considered effluent because either in association with acrylonitrile or with the group acrylonitrile-dimethylamine, microorganisms notoriously showed an adaptation period for high concentrations of dimethylacetamide, resulting for the highest concentration tested a consumption of 23 days until the level of biodegradability was reached.

Simbologia e Notações

| | |
|-----------------------|---|
| AC | Ácido Acético |
| AN | Acrilonitrilo |
| ATP | Associação Têxtil e Vestuário de Portugal |
| AV | Acetato de Vinilo |
| CAA | Contrato de Adaptação Ambiental |
| CBO | Carência Bioquímica de Oxigénio |
| CID | Carbono Inorgânico Dissolvido |
| CO₂ | Dióxido de Carbono |
| COD | Carbono Orgânico Dissolvido |
| COT | Carbono Orgânico Total |
| Cond. | Conductividade |
| CQO | Carência Química de Oxigénio |
| CTD | Carbono Total Dissolvido |
| DMA | Dimetilamina |
| DMAC | Dimetilacetamida |
| ETAR | Estação de Tratamento de Águas Residuais |
| ITV | Indústria Têxtil e do Vestuário |
| NT | Azoto Total |
| OCDE | Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico |
| OD | Oxigénio Dissolvido |
| SDT | Sólidos Dissolvidos Totais |
| SST | Sólidos Suspensos Totais |
| T | Temperatura |
| VLE | Valores Limite de Emissão |

Índice

| | |
|---|----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Enquadramento e Objectivos | 1 |
| 2. ESTADO DA ARTE | 4 |
| 2.1 Indústria Têxtil e do Vestuário | 4 |
| 2.1.1 <i>Breve Nota Histórica</i> | 4 |
| 2.1.2 <i>As Fibras e o Mundo</i> | 6 |
| 2.1.3 <i>Indústria de Fibras Sintéticas</i> | 8 |
| 2.1.4 <i>Fibras Sintéticas: Tipologia</i> | 9 |
| 2.1.5 <i>Fibra Acrílica</i> | 12 |
| 2.1.5.1 <i>Processo Produtivo</i> | 12 |
| 2.2 Composto em Estudo: Acrilonitrilo | 14 |
| 2.2.1 <i>Breve Nota Histórica</i> | 14 |
| 2.2.2 <i>Preparação do Acrilonitrilo e Polimerização</i> | 15 |
| 2.2.2.1 <i>Preparação</i> | 15 |
| 2.2.2.2 <i>Polimerização</i> | 16 |
| 2.2.3 <i>Principais Propriedades</i> | 17 |
| 2.2.4 <i>Toxicidade do Acrilonitrilo e o Homem</i> | 18 |
| 2.2.4.1 <i>Exposição a Curto Prazo</i> | 18 |
| 2.2.4.2 <i>Exposição a Longo Prazo</i> | 19 |
| 2.3 Dimetilamina | 20 |
| 2.4 Dimetilacetamida | 21 |
| 2.5 Características Gerais das Águas Residuais | 23 |
| 2.5.1 <i>Águas Residuais Industriais</i> | 25 |
| 2.5.1.1 <i>Águas Residuais da Indústria de Fibras Sintéticas</i> | 27 |
| 2.5.1.2 <i>Caracterização da Linha de Pré-Tratamento da Água Residual da Indústria de Fibras Sintéticas</i> | 30 |
| 2.6 Avaliação da Biodegradabilidade | 31 |
| 2.6.1 <i>Definição</i> | 31 |
| 2.6.2 <i>Factores que Influenciam a Biodegradabilidade</i> | 35 |
| 2.6.3 <i>Métodos de Avaliação da Biodegradabilidade</i> | 37 |
| 2.6.4 <i>Biodegradabilidade do Composto em Estudo</i> | 39 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.6.5 | <i>Biodegradabilidade de Outros Constituintes da Água Residual da Indústria de Fibras Sintéticas</i> | 43 |
| 2.6.5.1 | Dimetilamina | 43 |
| 2.6.5.2 | Dimetilacetamida | 45 |
| 3. | METODOLOGIA | 47 |
| 3.1 | Teste OCDE 302 B | 47 |
| 3.1.1 | <i>Princípios do Teste</i> | 47 |
| 3.1.2 | <i>Tratamento dos resultados</i> | 49 |
| 3.1.3 | <i>Validação do Teste</i> | 49 |
| 3.2 | Plano Experimental | 50 |
| 3.3 | Preparação do Inóculo | 50 |
| 3.4 | Descrição dos Ensaio de Biodegradabilidade | 52 |
| 3.5 | Método de Análise | 55 |
| 3.5.1 | <i>Sólidos Suspensos Totais</i> | 55 |
| 3.5.2 | <i>Carbono Orgânico Dissolvido</i> | 56 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |
| 4.1 | Ensaio EB1 | 57 |
| 4.1.1 | <i>Evolução do CTD, COD e Biomassa</i> | 57 |
| 4.1.2 | <i>Remoção de COD</i> | 61 |
| 4.2 | Ensaio EB2 | 64 |
| 4.2.1 | <i>Evolução do CTD, COD e Biomassa</i> | 64 |
| 4.2.2 | <i>Remoção de COD</i> | 66 |
| 4.3 | Ensaio EB3 | 68 |
| 4.3.1 | <i>Evolução do CTD, COD e Biomassa</i> | 68 |
| 4.3.2 | <i>Remoção de COD</i> | 71 |
| 4.4 | Ensaio EB4 | 75 |
| 4.4.1 | <i>Evolução do CTD, COD e Biomassa</i> | 75 |
| 4.4.2 | <i>Remoção de COD</i> | 78 |
| 4.5 | Ensaio EB5 | 81 |
| 4.5.1 | <i>Evolução do CTD, COD e Biomassa</i> | 81 |
| 4.5.2 | <i>Remoção de COD</i> | 84 |
| 4.6 | Análise Comparativa | 87 |
| 5. | CONCLUSÃO | 91 |

| | |
|--|-----------|
| 6. BIBLIOGRAFIA | 94 |
| ANEXOS | 99 |
| <i>ANEXO I - Resultados dos Ensaio</i> | 101 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Classificação das fibras de acordo com a distinção material | 6 |
| Figura 2.2. Produção mundial de fibras naturais e de fibras químicas..... | 8 |
| Figura 2.3. Consumo mundial de fibras sintéticas de 1960 a 2010..... | 11 |
| Figura 2.4. Esquematisação do processo produtivo da fibra acrílica | 12 |
| Figura 2.5. Configuração do acrilonitrilo..... | 16 |
| Figura 2.6. Configuração do polímero final resultante da polimerização do acrilonitrilo..... | 17 |
| Figura 2.7. Etapas do processo de produção de fibras acrílicas e correspondentes produções de efluentes..... | 27 |
| Figura 2.8. Representação esquemática da degradação aeróbia de acrilonitrilo por microrganismos | 40 |
| Figura 2.9. Esquema representativo da biodegradação aeróbia da dimetilamina.... | 44 |
| Figura 3.1. Representação das condições experimentais dos ensaios de biodegradabilidade | 53 |
| Figura 4.1. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C1 e C2 ao longo do tempo de ensaio do EB1 | 58 |
| Figura 4.2. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C3 e C4 ao longo do tempo de ensaio do EB1 | 58 |
| Figura 4.3. Evolução dos SST para os ensaios C1 a C4 ao longo do tempo de ensaio do EB1 | 58 |
| Figura 4.4. Remoção de COD para os ensaios C1 a C4 ao longo do tempo de ensaio do EB1 | 61 |
| Figura 4.5. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C5 e C6 ao longo do tempo de ensaio do EB2 | 64 |
| Figura 4.6. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C7 e C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2 | 64 |
| Figura 4.7. Evolução dos SST para os ensaios C5 a C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2 | 65 |
| Figura 4.8. Remoção de COD para os ensaios C5 a C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2 | 66 |
| Figura 4.9. Evolução do CTD e do COD para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3..... | 69 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.10. Evolução dos SST para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3 | 69 |
| Figura 4.11. Remoção de COD para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3 | 71 |
| Figura 4.12. Evolução da taxa de remoção diária de COD para os ensaios C7 e C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2 | 74 |
| Figura 4.13. Evolução da taxa de remoção diária de COD para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3 | 74 |
| Figura 4.14. Evolução do CTD e do COD para o ensaio M6 ao longo do tempo de ensaio do EB4 | 76 |
| Figura 4.15. Evolução do CTD e do COD para os ensaios M7 e M8 ao longo do tempo de ensaio do EB4 | 76 |
| Figura 4.16. Evolução dos SST para os ensaios M6, M7 e M8 ao longo do tempo de ensaio do EB4 | 76 |
| Figura 4.17. Remoção de COD para os ensaios M6, M7 e M8 ao longo do tempo de ensaio do EB4 | 78 |
| Figura 4.18. Evolução da taxa de remoção diária de COD para o ensaio M2 ao longo do tempo de ensaio do EB3 | 80 |
| Figura 4.19. Evolução da taxa de remoção diária de COD para o ensaio M6 ao longo do tempo de ensaio do EB4 | 80 |
| Figura 4.20. Evolução do CTD e do COD para o ensaio M9 ao longo do tempo de ensaio do EB5 | 82 |
| Figura 4.21. Evolução do CTD e do COD para os ensaios M10 e M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5 | 82 |
| Figura 4.22. Evolução dos SST para os ensaios M9, M10 e M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5 | 82 |
| Figura 4.23. Remoção de COD para os ensaios M9 e M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5 | 84 |
| Figura 4.24. Taxa de remoção diária para os ensaios M9 a M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5 | 85 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Caracterização da ITV em Portugal..... | 5 |
| Tabela 2.2. Propriedades do AN | 17 |
| Tabela 2.3. Propriedades da DMA | 20 |
| Tabela 2.4. Propriedades da DMAC..... | 21 |
| Tabela 2.5. Características da água residual da indústria de fibras sintéticas | 29 |
| Tabela 2.6. Intervalos de variação dos parâmetros físico-químicos de águas residuais da indústria de fibras sintéticas | 30 |
| Tabela 2.7. Microrganismos aptos a degradar acrilonitrilo por via aeróbia..... | 41 |
| Tabela 2.8. Microrganismos aptos a degradar dimetilamina por via aeróbia e/ou anaeróbia..... | 44 |
| Tabela 3.1. Soluções constituintes do meio mineral | 48 |
| Tabela 3.2. Valores iniciais de CTD, COD e SST dos inóculos e volume de lamas utilizado em cada concentração testada..... | 51 |
| Tabela 3.3. Composição do meio de cultura dos diversos ensaios de biodegradabilidade efectuados | 52 |
| Tabela 3.4. Períodos de tempo dos ensaios de biodegradabilidade efectuados e respectiva amostragem..... | 54 |
| Tabela 4.1. Dados relativos à taxa de remoção parcial de COD para os ensaios C3 e C4, para o primeiro dia de ensaio | 63 |
| Tabela 4.2. Dados relativos à taxa de remoção parcial de COD para os ensaios C7 e C8, para o primeiro dia de ensaio | 67 |
| Tabela 4.3. Dados relativos à taxa de remoção global de COD para os ensaios M1 a M5..... | 72 |
| Tabela 4.4. Dados relativos à taxa de remoção global de COD para os ensaios M6, M7 e M8..... | 79 |
| Tabela 4.5. Dados relativos à taxa de remoção global de COD para os ensaios M9, M10 e M11 | 85 |
| Tabela 4.6. Comparação dos ensaios de cada grupo de ensaios EB2, EB3, EB4 e EB5 | 87 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e Objectivos

Desde os tempos mais remotos que o Homem recorre aos cursos de água como meio receptor das águas residuais produzidas pela sociedade, sendo notória uma crescente preocupação ambiental que se repercute em políticas e legislação ambientais.

A preservação do Ambiente, as preocupações ecológicas e o combate à poluição em geral não devem ser entendidas como incompatíveis com o desenvolvimento, progresso ou crescimento de uma sociedade, uma vez que numa perspectiva contrária estas constituem novos desafios e novos incentivos para um desenvolvimento sustentável (Epifâneo, 2003).

Classificar a poluição pode ser bastante difícil e confuso, sendo que as classificações relacionadas com o Ambiente (ar, água, solo, entre outros) e com os poluentes (chumbo, dióxido de carbono (CO_2), entre outros) são, naturalmente, as mais utilizadas (Odum, 2004). Porém, do ponto de vista da redução da poluição, é importante que se reconheçam dois tipos básicos de poluição: os poluentes não degradáveis e os poluentes biodegradáveis. Os poluentes não degradáveis são definidos como os materiais que, ou não se degradam num período de tempo medido à escala humana, ou apenas o fazem muito lentamente no ambiente natural, sendo constituídos, entre outros, por sais de mercúrio, substâncias químicas fenólicas de cadeia longa, e constituem, de forma geral, substâncias relativamente às quais não se desenvolveram processos de tratamento natural que possam compensar a intensidade com que o Homem as faz entrar no ecossistema. Tais poluentes dificilmente degradáveis não só sofrem acumulação no ecossistema como muitas vezes a sua concentração pode ser biologicamente amplificada, à medida

que se transformam de acordo com os seus ciclos biogeoquímicos e se deslocam ao longo das cadeias alimentares. Relativamente aos poluentes biodegradáveis, como por exemplo os que constituem as águas residuais domésticas, estes podem ser rapidamente decompostos por processos naturais ou em sistemas de engenharia (Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR)) que reforçam a grande capacidade da natureza para decompor e reciclar (Odum, 2004).

À poluição do Ambiente associam-se custos, os quais podem, de forma geral, ser avaliados de três modos distintos: pela perda de recursos, resultante de uma exploração desnecessariamente esbanjadora, pelos custos de redução e de controlo da poluição e pelos custos decorrentes dos impactes na saúde humana (Odum, 2004).

Nesta perspectiva, as ETAR constituem dispositivos essenciais para a redução e controlo da poluição da água, onde, através de uma série de etapas (operações e processos unitários) ordenadas de modo a estabelecer sequências lógicas e adaptadas ao objectivo pretendido, ocorre remoção dos vários contaminantes existentes nas águas residuais.

Deste modo, é importante testar as condições de resposta dos sistemas de tratamento convencionais à descarga de compostos químicos cuja biodegradabilidade, na maioria dos casos, não é tão fácil quanto a verificada para as substâncias naturais, o que pode traduzir-se em impactes ambientais negativos devido aos residuais presentes nos efluentes tratados.

Esta dissertação tem como objectivo avaliar a biodegradabilidade aeróbia de alguns compostos presentes no efluente de uma indústria de fibras sintéticas, com especial incidência sobre a influência do acrilonitrilo (AN), isoladamente ou em associação com outros compostos como dimetilamina (DMA) e dimetilacetamida (DMAC) sobre

o funcionamento de sistemas de tratamento biológico de águas residuais, de forma a possibilitar um dimensionamento e operação adequados dos mesmos.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Indústria Têxtil e do Vestuário

O rápido avanço das tecnologias industriais, desenvolvidas para a obtenção de novos produtos, tem proporcionado um aumento constante de novos compostos químicos orgânicos no ambiente provenientes das indústrias farmacêutica, petroquímica, de solventes, têxtil, entre outras. O destino destes compostos orgânicos no ambiente depende da sua bio-oxidação, rápida ou lenta, ou se são biologicamente recalcitrantes, persistindo na água, sendo absorvidos pelos sedimentos e/ou bioacumulados na cadeia alimentar (Tabak *et al.*, 1981).

2.1.1 Breve Nota Histórica

No mercado industrial português, a Indústria Têxtil e do Vestuário (ITV) é um dos sectores mais importantes, desempenhando um papel relevante em termos de emprego e peso na economia nacional (ATP, 2010).

Sendo uma das indústrias com mais tradição na estrutura económica portuguesa, as primeiras fábricas foram estabelecidas no século XVIII, assumindo desde cedo o papel da maior indústria em termos de emprego e de internalização. A importância deste sector foi crescendo ao longo dos tempos, chegando a representar mais de 50% das exportações nacionais no início do século XX (ATP, 2010).

Dados relativos a 2007 (ATP, 2010), indicam que este sector representava 11% do total das exportações, 8% do volume de negócios da indústria transformadora e 7% da população, envolvendo 7000 empresas.

Segundo Vasconcelos (2006), este sector é caracterizado como um sector maduro, sujeito a desajustamentos periódicos entre a oferta e a procura, cujo desempenho se encontra fortemente condicionado pelas flutuações da actividade económica mundial

e cujos subsectores, onde algumas empresas portuguesas se têm revelado dinâmicas e empreendedoras, são sobretudo lãs, têxteis técnicos, malhas e confecção.

Pode ainda ser definido como um sector composto por duas indústrias que se organizam na indústria têxtil, a montante, que engloba como principais etapas do processo produtivo a preparação da fibra, a fiação, a tecelagem, as malhas e os acabamentos (tinturaria, estamparia e ultimação) e a indústria do vestuário, que compreende a confecção de artigos de vestuário e acessórios. Destes subsectores, o subsector relativo à indústria têxtil é o que apresenta aspectos ambientais mais relevantes, devido às características dos processos industriais. Este foi um dos 18 sectores industriais contemplados com um Contrato de Adaptação Ambiental (CAA), sendo, neste caso, um acordo restrito particularmente à questão dos efluentes líquidos (AEP, 1999).

Para Portugal, e segundo os dados disponibilizados pela Associação Têxtil e Vestuário de Portugal (ATP), o sector da ITV pode ser caracterizado de acordo com a análise das variáveis apresentadas na Tabela 2.1, sendo de notar, desde 2004, um decréscimo quer a nível da exportação quer a nível da produção nacional.

Tabela 2.1. Caracterização da ITV em Portugal (ATP, 2010)

| | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| Produção (Milhões €) | 7840 | 7890 | 6756 | 6749 | 6733 | 6164* | 5704* |
| Volume de Negócios (Milhões €) | 8103 | 8145 | 6993 | 6931 | 6980 | 6305* | 5769* |
| Exportações (Milhões €) | 4572 | 4319 | 4118 | 4113 | 4295 | 3985 | 3448 |
| Importações (Milhões €) | 3048 | 2971 | 2993 | 3086 | 3329 | 3212 | 2889 |
| Emprego | 222 602 | 209 768 | 201 265 | 186 837 | 180 335 | 175 794* | 163 415* |

*estimativa da ATP

2.1.2 As Fibras e o Mundo

A produção de fibras não resultantes de processos existentes na natureza é um aspecto relativamente recente, tendo acompanhado o desenvolvimento do Homem e das suas necessidades e constituindo uma alternativa para combater a dependência de diversas indústrias relativamente a fibras naturais (Vezzà e Cotait, 2006).

A classificação das fibras baseia-se nos elementos que as constituem, podendo ser definidas de acordo com dois grandes grupos: as fibras naturais, encontradas na natureza e as fibras químicas, obtidas através de processos industriais (Vezzà e Cotait, 2006) (Figura 2.1.):

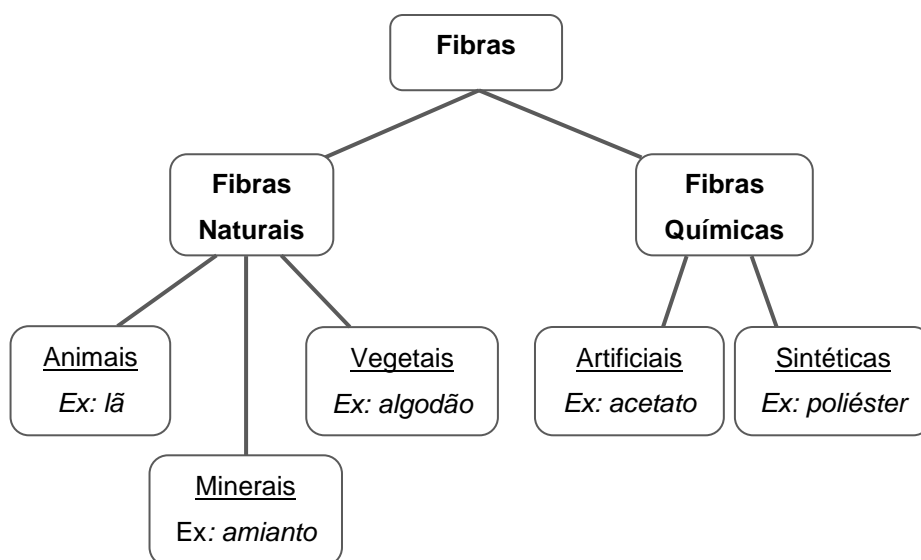


Figura 2.1. Classificação das fibras de acordo com a distinção material (adaptado de Vezzà e Cotait, 2006)

Devido às suas qualidades, as fibras químicas forneceram uma ampliação dos usos das fibras naturais, repercutindo-se numa excelente aceitação no mercado e expansão da gama de utilização. As fibras químicas podem ser classificadas em dois grupos: fibras artificiais e fibras sintéticas, sendo que as primeiras são produzidas a partir da celulose, enquanto as fibras sintéticas são obtidas através da petroquímica (Romero *et al.*, 1995).

O desenvolvimento das fibras sintéticas ocorreu na sequência dos trabalhos realizados pelo americano Wallace H. Carothers que, através do aperfeiçoamento teórico e laboratorial da química das macromoléculas, chegou à produção de uma revolucionária fibra têxtil a que chamou *nylon*. Esta fibra produziu um impacto decisivo na indústria têxtil, levando ao fabrico de novos artigos com propriedades até aí impensáveis, principalmente a nível da resistência e finura. Deste modo a química dos polímeros começou a despertar para a produção de outras fibras sintéticas, sendo que, após 12 anos de experiências, Herbert Rein, em 1942, fez nascer a fibra acrílica a partir do poliacrilonitrilo (Silva 2002).

As fibras sintéticas são consideradas como revolucionárias na indústria têxtil, quer pelos novos processos de transformação que motivaram, quer pelos novos artigos que permitiram produzir, criando assim novas possibilidades de consumo e de satisfação das necessidades dos consumidores de objectos têxteis quer para vestuário e decoração, quer para fins desportivos ou industriais (Silva, 2002).

A Figura 2.2, que representa a variação do mercado das fibras naturais e das fibras químicas desde os anos 50 até 2008, permite constatar uma crescente subida do mercado das fibras químicas até meados de 2007, que se repercutiu num crescimento não tão acentuado do mercado das fibras naturais, devido às incertezas inerentes à produção destas fibras, sujeitas a variações climáticas, variações de preço e aos avanços e aperfeiçoamentos obtidos na produção de fibras químicas (Engelhardt, 2009).

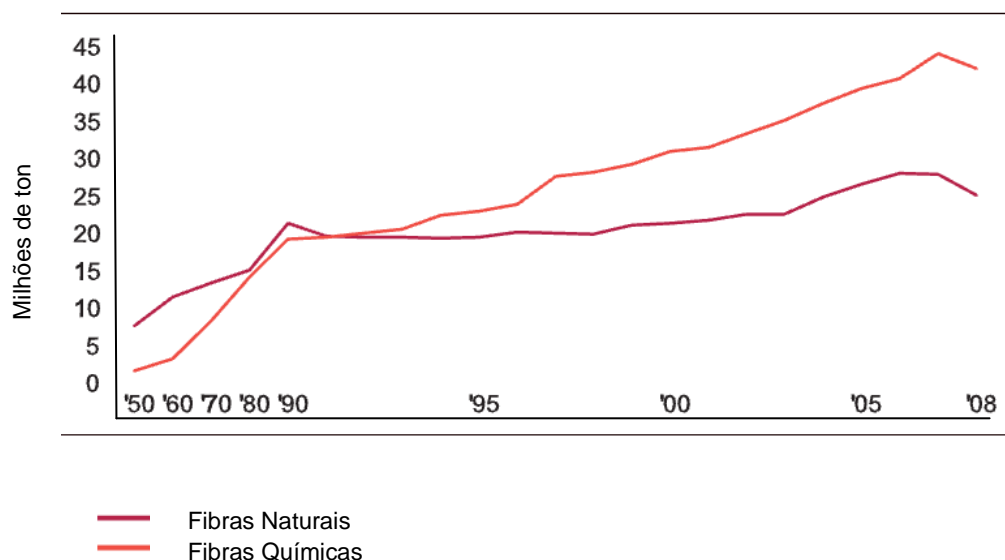


Figura 2.2. Produção mundial de fibras naturais e de fibras químicas (adaptado de Engelhardt, 2009)

Aproximadamente a partir do ano de 2007, o mercado das fibras químicas sofreu um decréscimo no seu crescimento devido ao preço da matéria-prima (derivados de petróleo, entre outros) e à crescente modernização/reestruturação que a indústria das fibras químicas tem vindo a sofrer (Engelhardt, 2009).

2.1.3 Indústria de Fibras Sintéticas

O sector da indústria de fibras sintéticas insere-se no início da cadeia produtiva do sector têxtil e apresenta como matérias-primas produtos do sector petroquímico. Os seus produtos têm destinos variados, tais como: vestuário, artigos têxteis para uso doméstico, artigos têxteis para uso industrial, entre outros (Barbosa *et al.*, 2004).

Economicamente, é um sector que exige elevados investimentos de capital e de matéria-prima, o que advém das características técnicas das unidades de produção, uma vez que estas requerem equipamentos sofisticados do ponto de vista tecnológico (Barbosa *et al.*, 2004).

Mundialmente, a indústria de fibras sintéticas está distribuída em duas grandes regiões produtoras, o Extremo Oriente e o eixo Europa-América do Norte, sendo que no primeiro existe uma especialização da produção no sentido de produzir fibras sintéticas com predominância do poliéster, enquanto no eixo Europa-América do Norte existe o deslocamento da produção para determinadas especialidades, tais como produtos caracterizados pela alta diferenciação e defendidos por patentes que incorporam desenvolvimentos de tecnologia (Vezzà e Cotait, 2006).

2.1.4 Fibras Sintéticas: Tipologia

As principais fibras sintéticas de interesse têxtil são o poliéster, o polipropileno, o *nylon* e a fibra acrílica. São ainda de destacar as fibras de elastano que apresentam características peculiares e que são comumente designadas por *lycra* (Romero *et al.*, 1995).

A fibra de poliéster é considerada como a fibra sintética mais consumida no sector têxtil, podendo ser utilizada na sua forma pura ou em mistura com algodão, *nylon* ou linho. É uma fibra de elevada resistência à humidade e aos agentes químicos, apresentado a vantagem de ser anti-alérgica, o que também explica as inúmeras utilizações no sector têxtil (Romero *et al.*, 1995).

Relativamente ao polipropileno, do ponto de vista do sector têxtil e uso doméstico, esta fibra não ocupa um lugar de destaque, muito embora sejam de destacar as suas propriedades de resistência à humidade, elevada inércia química, resistência à abrasão e à acção de bactérias, que a tornam ideal para utilização na protecção e isolamento de produtos acondicionados (Romero *et al.*, 1995).

O *nylon*, por sua vez, foi a primeira fibra produzida industrialmente, sendo formada por uma longa cadeia de poliamida sintética, onde até 85% do grupo amida está ligado directamente a dois anéis aromáticos (Silva, 2002). Entre outras qualidades, apresenta uma elevada resistência mecânica (cerca de 3,5 vezes superior ao algodão), baixa absorção da humidade e possibilidade de texturização (Romero *et al.*, 1995).

A fibra acrílica é considerada como a melhor fibra de substituição da lã. É produzida a partir dos monómeros AN e acetato de vinilo (AV), que sofrem uma polimerização aquosa, sendo o polímero, de seguida, dissolvido num solvente conhecido - DMAC (Silva, 2002). Sendo um produto “quente”, leve, resistente à acção da radiação ultra-violeta e aos agentes químicos, é utilizado comumente como isolante térmico. É ainda de destacar a larga aplicação desta fibra em artigos de Inverno (mantas, tecidos felpudos, meias, agasalhos, entre outros) e em artigos infantis, devido à característica anti-alérgica que apresenta (Silva, 2002).

Por fim, relativamente à fibra de elastano, também conhecida como *lycra*, esta exerce um papel complementar em relação às restantes fibras químicas têxteis, conferindo-lhes elasticidade. A sua utilização, normalmente, é feita em combinação com as outras fibras convencionais numa proporção que varia entre 5% e 20% (Cherem, 2004).

Recentemente, nos anos 90, através do poliéster e da poliamida, foi desenvolvida uma nova tipologia de fibra, a microfibra. Esta é considerada como a mais recente revolução na indústria têxtil, uma vez que através desta fibra extremamente fina

foram desenvolvidas pesquisas para a produção de fios ainda mais finos, tendo as fibras sintéticas a partir deste ponto dominado o mercado das fibras (Cherem, 2004).

De acordo com Vezzà e Cotait (2006), o consumo mundial das fibras sintéticas aqui descritas apresentou um crescimento acentuado a partir de 1993, sendo a fibra de poliéster a que ostentou um maior crescimento após esta data, mantendo-o até aos dias de hoje (2010) (Figura 2.3).

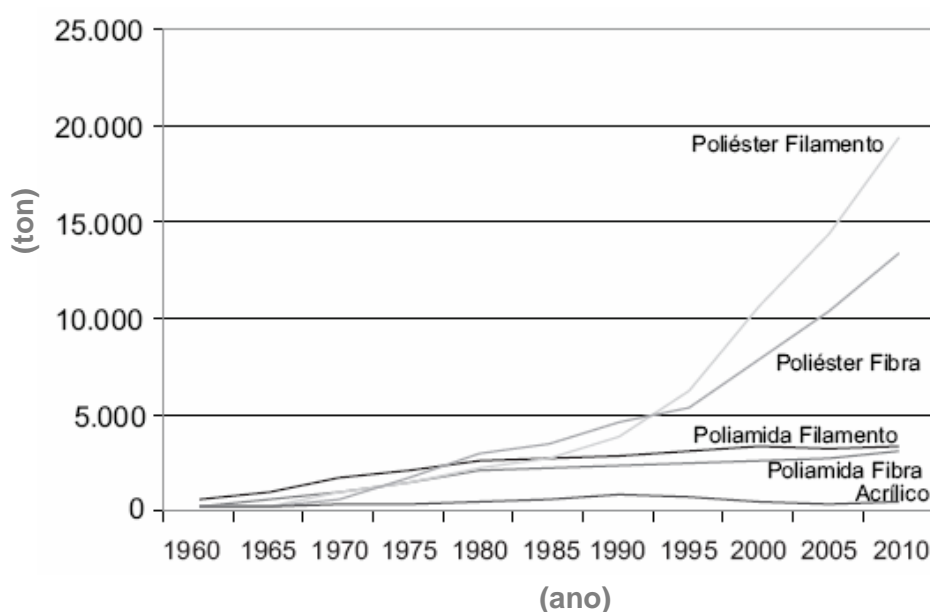


Figura 2.3. Consumo mundial de fibras sintéticas de 1960 a 2010 (Vezzà e Cotait, 2006)

O crescimento da fibra de poliéster é explicado pelo seu baixo custo, bem como pela inovação/aperfeiçoamento tecnológico que tornaram esta fibra muito semelhante a uma fibra natural largamente utilizada, o algodão. Em relação à fibra de *nylon*, na Figura 2.3 representada como poliamida fibra, uma vez que ainda é insubstituível para certas aplicações (como por exemplo roupa íntima), é considerada pelos autores como a segunda fibra de maior consumo, embora não apresente um crescimento tão acentuado quanto o da fibra poliéster, sendo o seu consumo constante e abaixo das 5000 toneladas desde 1995. Relativamente à terceira fibra

mais consumida mundialmente, a fibra acrílica, o seu consumo não é tão acentuado pois em comparação com as restantes fibras o seu uso é limitado, para além de apresentar elevados custos de produção (Cherem, 2004).

Em suma, existe uma clara tendência de crescimento do consumo de fibras sintéticas, a qual, de acordo com Vezzà e Cotait (2006) alcançará aproximadamente 50 milhões de toneladas em 2010, crescendo a uma taxa média de consumo de 4,2% ao ano até este ano, caso as condições de suprimento de petróleo e dos intermediários petroquímicos sejam mantidas.

2.1.5 Fibra Acrílica

Uma vez que o composto em estudo é utilizado como elemento base das fibras acrílicas, a produção destas fibras, bem como as etapas constituintes desta produção serão apresentadas e desenvolvidas neste subcapítulo.

2.1.5.1 Processo Produtivo

A produção da fibra acrílica pode ser dividida, genericamente, em duas áreas: a área química e a área têxtil, sendo que cada área pode ser ainda subdividida em várias secções (Ray *et al.*, 2006). A área química pode subdividir-se em três secções, descritas na Figura 2.4 como secção Q₁, secção Q₂ e secção Q₃, enquanto a área têxtil encontra-se subdividida nas secções T₁ e T₂.

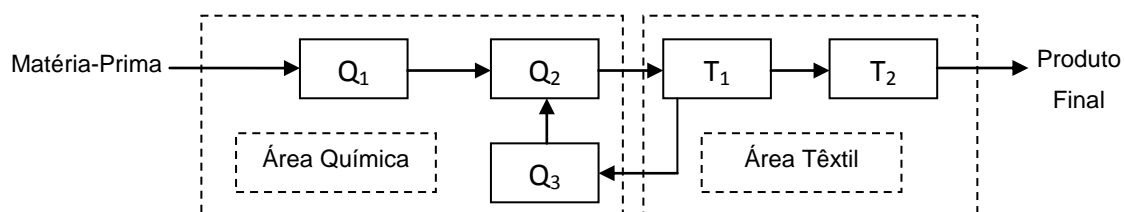


Figura 2.4. Esquematização do processo produtivo da fibra acrílica (adaptado de Ray *et al.*, 2006)

Secção Q₁

Esta secção engloba os processos de polimerização e mistura química. Primeiramente ocorre a mistura química, em fase aquosa, de matéria-prima (monómeros) como AN e outros compostos químicos catalíticos. A solução de monómeros é posteriormente conduzida ao reactor onde vai ocorrer a polimerização (Ray *et al.*, 2006).

Secção Q₂

Após a formação do polímero, este é encaminhado para a área de preparação do xarope, tendo como objectivo obter uma solução de polímero bastante uniforme e homogeneizada (denominada xarope brilhante), a qual é posteriormente sujeita a extrusão para obtenção das fibras acrílicas. O xarope brilhante é obtido por dissolução do polímero na forma de pó no solvente DMAC (Ray *et al.*, 2006).

Secção Q₃

Esta secção é caracterizada por dois processos: recuperação de solvente e purificação. A recuperação do solvente ocorre através do processo de extracção do solvente em solução (destilação), resultando os compostos Ácido Acético (AC) e DMA, sendo que a purificação ocorre através da adição de carvão activado (Ray *et al.*, 2006).

Secção T₁

Nesta secção efectuem-se as operações necessárias para transformar o xarope proveniente da Secção Q₂ em feixes de fibras. O processo característico desta etapa, a fiação molhada, consiste na extrusão do polímero dissolvido através de feiras de aço inoxidável imersas em largos recipientes de fiação (*spinnerets*). À

medida que o polímero emerge dos *spinnerets* coagula em filamentos, originando feixes. O excesso de solvente é reciclado para a Secção Q₃ de forma a recuperar e reutilizar este solvente na Secção Q₂ (Ray *et al.*, 2006).

Secção T₂

Nesta secção são realizadas as etapas de lavagem para extracção do solvente, estiramento e aquecimento, de forma a oferecer estabilidade e força aos feixes de fibras formados antes de estes serem enviados para a etapa de corte e de embalagem (Ray *et al.*, 2006).

2.2 Composto em Estudo: Acrilonitrilo

2.2.1 Breve Nota Histórica

O acrilonitrilo, de fórmula química C₃H₃N, foi produzido pela primeira vez em 1893, tendo sido usado inicialmente apenas com interesse laboratorial. Em 1942, na sequência dos trabalhos de polimerização do AN realizados na Alemanha por Herbert Rein, começa a ser aplicado comercialmente, no entanto com algumas limitações. É apenas no período de 1955-1960 que as fibras de poliacrilonitrilo começam a ser utilizadas em larga escala por vários países e, deste modo, inicia-se a expansão da gama de produtos que englobam como matéria-prima este tipo de fibras. Hoje em dia o acrilonitrilo pode ser ainda aplicado na produção de plástico e de resinas (Carneiro, 2003).

2.2.2 Preparação do Acrilonitrilo e Polimerização

O poliacrilonitrilo é um homopolímero (polímero constituído apenas por uma unidade de repetição) que apresenta importantes dificuldades para a sua transformação em fibra. Estas dificuldades manifestam-se a nível da preparação da solução de fiação adequada e também da escassa termoplasticidade da fibra (característica do material que permite a sua modelação através do uso do calor, voltando a endurecer com o arrefecimento), tornando difícil o estiramento e a etapa de tingimento (Silva, 2002). Deste modo, para melhorar a flexibilidade das moléculas das fibras acrílicas, são preparados copolímeros de AN (polímeros constituídos por diferentes unidades de repetição, desenvolvidos com o objectivo de alterar as propriedades e comportamento de certos polímeros) com outros monómeros (geralmente acrilato de metilo e AV) (Silva, 2002).

2.2.2.1 Preparação

O AN encontra-se na proporção de 85% na constituição das fibras acrílicas, sendo os restantes 15% preenchidos por um outro composto que induza uma melhoria da afinidade e das propriedades das fibras relativamente aos corantes (Silva 2002).

Este composto pode ser preparado em duas etapas, a partir do óxido de etileno e do ácido cianídrico, sendo que na primeira etapa obtém-se uma solução aquosa de cianidrina etilénica a 55-60°C, sendo o produto final evaporado até obtenção de uma pureza de 88-90%, e, por fim, a cloridrina etilénica decompõe-se espontaneamente em acrilonitrilo (Figura 2.5) e água. Também é possível obter acrilonitrilo por reacção do acetileno com ácido cianídrico a 85°C (Carneiro, 2003).

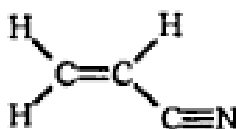


Figura 2.5. Configuração do acrilonitrilo (Carneiro, 2003)

É de referir que existem várias formas de preparar o monómero AN mas a mais vulgar é a partir do propileno (derivado do petróleo), através da oxidação deste na presença de amónia (solução aquosa de amoníaco), processo denominado por amoxidação (Agteren *et al.*, 1998).

2.2.2.2 Polimerização

As principais etapas da polimerização do AN incluem a iniciação e propagação, e a terminação. A etapa de iniciação consiste na activação de algumas moléculas do monómero AN (derivado do propileno) pelos radicais primários, enquanto a propagação da reacção em cadeia ocorre pela reacção das moléculas activadas com sucessivas moléculas do monómero, formando-se macroradicais. Na segunda etapa, a terminação, ocorre um processo de crescimento dos macroradicais que termina através de reacções entre estes ou através de reacções com alguma substância presente no sistema (definido como terminação por acoplamento, desproporção ou transferência de cadeia) (Silva, 2002).

Da junção das etapas descritas resulta o polímero indicado na figura seguinte (Figura 2.6), que se traduz na fibra acrílica, constituída por 93% de AN e 7% de AV.

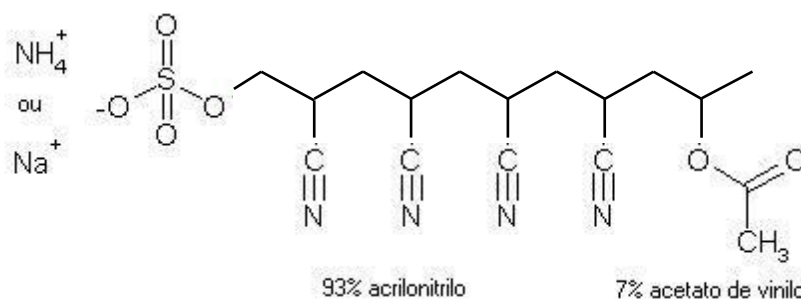


Figura 2.6. Configuração do polímero final resultante da polimerização do acrilonitrilo (Silva, 2002)

2.2.3 Principais Propriedades

O acrilonitrilo é considerado um composto que não ocorre de forma natural, altamente inflamável e tóxico, volátil e sem cor aparente (Agteren *et al.*, 1998). Pode também ser denominado de cianeto de vinil ou cianoetileno, tendo como principais propriedades as indicadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Propriedades do AN (Agteren *et al.*, 1998)

| | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Fórmula Molecular | C ₃ H ₃ N |
| Massa Molar | 53,1 g/mol |
| Densidade (a 20°C) | 0,81 g/cm ³ |
| Solubilidade em água (g/L) | 73,5 a 20°C |
| Ponto de Ebulição | 77°C |
| Ponto de Fusão | -84°C |

O acrilonitrilo é solúvel em solventes orgânicos tais como etanol, acetona e benzeno, sendo particularmente solúvel em água. É ainda de destacar que devido à presença de dupla ligação entre carbono-carbono e tripla ligação entre carbono-azoto na

mesma molécula o acrilonitrilo é definido como um composto bastante reactivo (WHO, 2009).

Este composto é libertado para o ambiente em grande parte pela indústria de produção de plásticos e produtos químicos, não existindo fontes naturais (WHO, 2009).

2.2.4 Toxicidade do Acrilonitrilo e o Homem

O termo toxicidade está inteiramente relacionado com a saúde humana e com o seu bem-estar, tendo como preocupação os efeitos adversos de certos compostos, neste caso o AN, nos indivíduos.

Relativamente aos efeitos deste composto, há que destacar dois tipos de exposição, que correspondem a sintomas e a patologias distintas: exposição a curto prazo e exposição a longo prazo.

2.2.4.1 Exposição a Curto Prazo

Os estudos sobre os efeitos a curto prazo da inalação de AN restringem-se a algumas investigações que envolvem a administração de doses únicas de acrilonitrilo, seguidas de exames clínicos, sendo que a relação exposição-resposta não foi bem caracterizada. No entanto, são indicados efeitos nos parâmetros bioquímicos, peso corporal e sinais clínicos, embora não sejam notórios efeitos histopatológicos e alterações a nível celular nos órgãos principais após uma exposição a 130 mg/L de AN (WHO, 2009).

Outros estudos evidenciaram efeitos no fígado e na mucosa gástrica resultantes da exposição a doses conhecidas de AN (não descritas pelo autor), sendo que estes

estudos indicaram uma relação entre a exposição a baixas doses de AN e posteriores efeitos na mucosa gástrica (WHO, 2009).

2.2.4.2 Exposição a Longo Prazo

Os resultados obtidos com estudos em ratos, respeitantes à exposição a longo prazo a conhecidas doses de AN (exposição a 80 mg/L de AN durante seis horas por dia), indicam existir uma relação entre a exposição a AN e o aparecimento de alguns tipos de tumores. Na maioria dos casos, a exposição a este composto induziu o aparecimento de tumores malignos e benignos no cérebro, na espinal medula e no intestino (WHO, 2009).

É ainda de destacar que, no caso de exposição a longo prazo de operários das indústrias de fibras sintéticas, o estudo desenvolvido por Stewart e colaboradores (1998), baseado na avaliação de operários com mais de dez anos de experiência com este composto, evidenciou que uma exposição continuada dos operários a AN nas operações de fabrico da fibra acrílica, controlo da qualidade e polimerização de AN, pode contribuir para o aparecimento de tumores pulmonares nestes indivíduos, bem como para problemas hepáticos, tendo sido registada a presença de hepatite-B em alguns operários.

2.3 Dimetilamina

Apesar de ser maioritariamente lançada no ambiente através de emissões industriais, a DMA é um composto que também pode ser produzido de forma natural, através da degradação da trimetilamina por vários fungos e bactérias (Agteren *et al.*, 1998).

Este composto, na vertente industrial, pode ser utilizado para produzir solventes tais como a DMAC, ou para a produção e estabilização de herbicidas e pesticidas, sendo que a sua comercialização normalmente é feita na forma líquida, sobre pressão ou em soluções de 33-40% em água, uma vez que à temperatura ambiente este composto apresenta-se na sua forma gasosa (Agteren *et al.*, 1998).

As principais propriedades deste composto encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Propriedades da DMA (Agteren *et al.*, 1998)

| | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Fórmula Molecular | C ₂ H ₇ N |
| Massa Molar | 45,1 g/mol |
| Densidade (a 20°C) | 0,68 g/cm ³ |
| Solubilidade em água | miscível |
| Ponto de Ebulição | 7,4°C |
| Ponto de Fusão | -92°C |

Relativamente à saúde são indicados como efeitos a uma exposição a curto prazo irritações do tracto respiratório e dificuldades respiratórias devidas à inalação deste composto na sua forma gasosa, sendo também destacada a presença de irritações cutâneas aquando o contacto com este composto na forma líquida. Quanto aos efeitos de uma exposição a longo prazo, exposições prolongadas ou repetitivas da

pele com a forma líquida da DMA podem levar a graves irritações cutâneas e a graves problemas relacionados com a visão. Testes realizados com coelhos expostos a 50 mg/L de DMA durante 7 horas por dia indicaram ainda danos a nível da córnea e irritações pulmonares (USDHHS, 1997).

2.4 Dimetilacetamida

A DMAC é um composto sem cor aparente, sendo considerado um bom solvente para vários compostos orgânicos e inorgânicos uma vez que é miscível com água, éteres, ésteres, cetonas e compostos aromáticos (Watts e Larson, 2001).

Como propriedades principais, a DMAC é um composto estável mas ligeiramente higroscópico, apresentando as características indicadas na tabela seguinte (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Propriedades da DMAC (Watts e Larson, 2001)

| | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| Fórmula Molecular | C ₄ H ₉ ON |
| Massa Molar | 87,1 g/mol |
| Densidade (a 20°C) | 0,94 g/cm ³ |
| Solubilidade em água | miscível |
| Ponto de Ebulição | 166°C |
| Ponto de Fusão | -20°C |

Este composto, sob o ponto de vista da indústria de fibras sintéticas (fibras acrílicas) pode ser produzido através da reacção do AC ($C_2H_4O_2$) com a DMA (C_2H_7N), como é ilustrado na seguinte reacção química (2.1) (Watts e Larson, 2001):



Em relação aos efeitos da DMAC na saúde, estes advêm principalmente do contacto com a pele e da sua inalação, sendo considerado como um composto de toxicidade aguda para todas as formas de exposição. Entre os efeitos mais comuns destacam-se irritações cutâneas, irritabilidade leve a moderada dos olhos, irritação das vias respiratórias e efeitos de toxicidade crónica no fígado (OCDE, 2001).

Segundo a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), (2001), estudos com recurso a ratos demonstraram existir irritações para uma exposição a 40 mg/L, enquanto exposições a 100 mg/L evidenciaram efeitos a nível de toxicidade no fígado e vias respiratórias. No mesmo documento, a OCDE alerta para a existência de uma clara relação entre insuficiências hepáticas e a exposição ocupacional a DMAC. Quanto à relação entre a DMAC e o aparecimento de tumores, estudos realizados com ratos através da ingestão de água contaminada com DMAC durante 2 anos e da inalação deste composto durante 18 meses indicaram que a DMAC não é um composto cancerígeno, sendo esta conclusão reforçada por um estudo epidemiológico que demonstrou não existir relação entre a exposição a DMAC e a mortalidade derivada de tumores (OCDE, 2001).

2.5 Características Gerais das Águas Residuais

As águas residuais podem ser definidas como uma combinação de líquidos e resíduos transportados pela água, provenientes de residências, instituições, estabelecimentos comerciais e unidades industriais (Metcalf & Eddy, 2003). Consoante a sua origem (comercial, industrial ou doméstica), as águas residuais apresentam características diferentes.

Segundo o artigo 3º do Decreto-Lei nº 236/98, as águas residuais podem ser classificadas em:

- Águas Residuais Domésticas – águas residuais de instalações residenciais e serviços, sendo essencialmente provenientes do metabolismo humano e de actividades domésticas;
- Águas Residuais Industriais – todas as águas residuais provenientes de qualquer tipo de actividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas, nem como águas pluviais;
- Águas Residuais Urbanas – águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais ou com águas pluviais.

Uma vez que podem existir diversas fontes de águas residuais, a composição destas é variável, sendo que a sua constituição inclui principalmente matéria orgânica de fácil biodegradabilidade (por exemplo, fezes, urina, restos de comida, proteínas, açúcares), compostos de difícil biodegradabilidade (detergentes, óleos, hidrocarbonetos, celulose, fenóis), nutrientes (por exemplo azoto, fósforo), matéria inorgânica (sais, ácidos, bases), metais (por exemplo cobre, chumbo, mercúrio), microrganismos (bactérias, vírus, fungos, protozoários) e constituintes gasosos como Oxigénio Dissolvido (OD), dióxido de enxofre e metano (Arvin *et al.*, 2001).

As águas residuais apresentam características químicas e físicas diversas. As características físicas podem ser avaliadas através das grandezas correspondentes a certas determinações laboratoriais, tais como teor de sólidos (totais, em suspensão - Sólidos Suspensos Totais (SST), dissolvidos – Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)), Temperatura (T), odor, turvação, cor, Conductividade (Cond.) e densidade. Quanto às características químicas, podem ser classificadas em dois sub-grupos: características químicas inorgânicas e características químicas orgânicas. As características químicas inorgânicas são avaliadas através dos seguintes parâmetros: azoto total (NT), englobando azoto amoniacal, azoto orgânico, nitratos, nitritos, fósforo total, pH, alcalinidade, cloretos, sulfatos, metais e vários gases. Relativamente às características químicas orgânicas, estas podem ser avaliadas através das determinações de Carbono Orgânico Total (COT), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) e Carência Química de Oxigénio (CQO) (Metcalf & Eddy, 2003).

Pode ainda existir um terceiro grupo de classificação das águas residuais, sendo ele as características biológicas, que são definidas através das determinações de microrganismos e toxicidade (Metcalf & Eddy, 2003).

Quando as águas residuais não são tratadas e sofrem posterior acumulação, a decomposição natural da matéria orgânica potencia condições degradantes do ponto de vista ambiental, produzindo maus odores e levando ao aparecimento de microrganismos patogénicos. Deste modo, o tratamento das águas residuais é da máxima importância, garantindo assim a protecção não só da saúde pública, mas também do Ambiente (Metcalf & Eddy, 2003).

2.5.1 Águas Residuais Industriais

Até 1940, a maior parte das águas residuais eram geradas somente por fontes domésticas. Após este ano, com o crescimento industrial verificado um pouco por todo o mundo, o sistema de tratamento urbano passou a receber não só o caudal doméstico, como também um enorme caudal referente a águas residuais industriais. As águas residuais industriais, como o nome indica, derivam das actividades industriais, sendo caracterizadas pela diversidade de compostos que as constituem (dependentes do tipo de processamento industrial) e por apresentarem também uma grande variabilidade das suas características com o decorrer do tempo. Deste modo, cada indústria é um caso distinto e, mesmo as indústrias do mesmo sector, podem apresentar águas residuais com diferentes características (Mancy e Weber, 1971).

A quantidade de água usada anualmente para operações industriais, em qualquer sociedade desenvolvida, representa uma parte significativa das necessidades totais de água dessa sociedade. Com a constante expansão e desenvolvimento das tecnologias é esperado um decréscimo relativo aos usos da água pela indústria, sendo de destacar que raramente esta água, que foi sujeita a uso industrial, apresenta características idênticas às que possuía antes do uso industrial, sendo notória uma degradação da qualidade (Arvin *et al.*, 2001). Esta degradação pode ir desde um aumento da temperatura, no caso de água utilizada pela indústria para arrefecimento em alguns processos, a elevadas concentrações de materiais tóxicos, no caso de águas usadas no processo operativo em si, sendo todas elas consideradas como “resíduos” da unidade fabril, necessitando, assim, de um tratamento adequado (Mancy e Weber, 1971).

As águas residuais industriais podem ser compostas por efluentes domésticos, águas de lavagem de máquinas, tanques, tubagens e pavimentos, águas de sistemas de refrigeração e geradores, águas utilizadas directamente nos processos de fabrico e por águas pluviais recolhidas em zonas impermeabilizadas do complexo fabril (Metcalf & Eddy, 2003).

O tratamento das águas residuais industriais é essencial para o bom estado ecológico e ambiental dos meios receptores, de forma a evitar a descarga de elevados níveis de poluentes presentes nas águas residuais e de cargas elevadas e diversificadas de compostos conservativos, biodegradáveis e/ou tóxicos (Cervantes *et al.*, 2006).

Os seis principais tipos de poluentes que podem estar relacionados com o uso industrial da água são: matéria orgânica, sólidos inorgânicos dissolvidos, elementos fertilizantes, calor, sólidos suspensos e organismos patogénicos (Cervantes *et al.*, 2006).

Vários poluentes sofrem uma oxidação bioquímica nos meios receptores em que são descarregados, provocando uma diminuição dos níveis de OD nestas águas, tornando-as menos adequadas para a flora natural e para o biota. Alterações destes meios, tais como o desenvolvimento de odores e presença de cor na água, podem também resultar directamente da poluição orgânica. Por outro lado, um dos aspectos mais alarmantes da poluição orgânica é a resistência que certos materiais apresentam à oxidação bioquímica. Algumas substâncias muitas vezes escapam à remoção por métodos de tratamento convencionais e persistem por longos períodos, levando à sua acumulação nos meios receptores. A eutrofização de certos meios receptores, traduzindo-se numa maior incidência de *blooms* algais e desenvolvimento de plantas aquáticas, relacionada com a descarga de águas

residuais ricas em fósforo e azoto, resulta na deterioração da qualidade da água do meio, tornando-a imprópria para usos domésticos, industriais, de recreio ou para o suporte da vida selvagem destes meios (Mancy e Weber, 1971).

2.5.1.1 Águas Residuais da Indústria de Fibras Sintéticas

O tratamento e gestão das águas residuais resultantes da indústria de fibras sintéticas são bastante desafiantes, na medida em que estas podem conter substâncias que apresentem resistência à degradação biológica convencional.

Segundo Visvanathan e Asano (2007), a indústria de fibras sintéticas é das mais dispendiosas em termos de volumes de água consumidos, podendo atingir valores de 1000 m³ a 2000 m³ por tonelada de produto produzido.

Na Figura 2.7, podem ser observadas as diversas etapas que conduzem à produção de águas residuais no processo de produção das fibras acrílicas descrito na Secção 2.1.5.1.

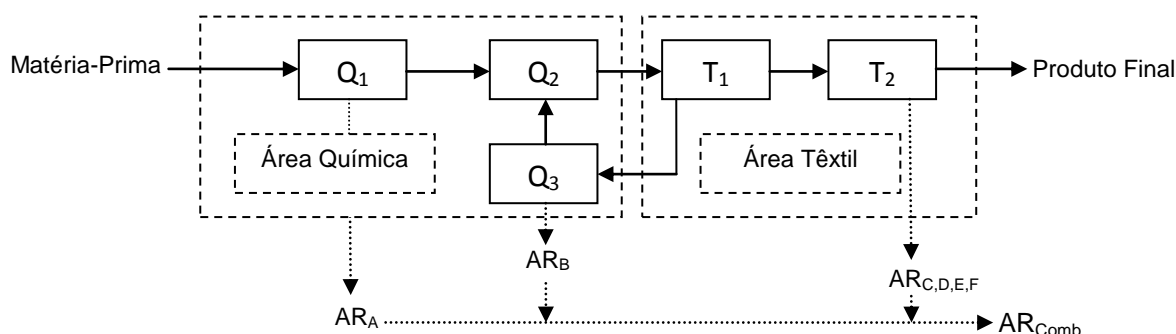


Figura 2.7. Etapas do processo de produção de fibras acrílicas e correspondentes produções de efluentes (adaptado de Ray *et al.*, 2006)

Da Secção Q₁, onde ocorrem os processos de mistura química e polimerização, resulta um elevado volume de efluente (representado na Figura 2.7 como AR_A) uma vez que é uma etapa que consome volumes consideráveis de água para processos

decorrentes em fase aquosa. Na Secção Q₂, não são produzidos volumes relevantes de efluente, uma vez que esta etapa consiste na produção do xarope brilhante, sendo os resíduos desta produção conduzidos a um depósito para posterior tratamento adequado. Quanto à Secção Q₃, onde ocorre a recuperação de solvente e purificação da fibra, é de destacar a produção de um efluente (representado na Figura 2.7 como AR_B) resultante da lavagem dos depósitos onde ocorre a purificação com carvão activado (Ray *et al.*, 2006).

No que respeita às secções da Área Têxtil, na Secção T₁ (transformação do xarope em feixes de fibras), o consumo de água não é elevado pelo qual o volume de efluente é pouco significativo, enquanto na Secção T₂, onde ocorrem as etapas de lavagem para extracção do solvente, são produzidos volumes significativos de efluentes (representados na Figura 2.7 como AR_{C,D,E,F}) devido ao elevado consumo de água para o processo de lavagem (Ray *et al.*, 2006).

Segundo Ray *et al.* (2006), a indústria de fibras acrílicas pode ser responsável pela produção de 4000 m³ de água residual por dia, sendo que das Secções T₁ e T₂ resultam 50% do total de água residual gerada nesta indústria. Relativamente à Secção Q₁, onde ocorre a formação do polímero, esta é responsável pela produção de 40% do total de água residual, sendo a Secção Q₃ a que menor percentagem de água residual produz (apenas 10% do total de água residual produzida).

É de realçar que uma vez que o composto químico em estudo (AN) é utilizado na Secção Q₁ como fonte de matéria-prima para a polimerização, é no efluente desta secção que se espera detectar a presença deste composto. Quanto aos restantes compostos, DMAC e DMA, a sua presença é esperada nos efluentes das Secções Q₃ e T₂, e Q₃, respectivamente.

Os diversos efluentes gerados ao longo do processo de produção de fibras acrílicas possuem as características apresentadas na Tabela 2.5 (Ray *et al.*, 2006). Estas foram obtidas por Ray e colaboradores, resultando da recolha de amostras de efluentes de uma indústria de fibras acrílicas da Tailândia, com uma produção anual de 77000 ton/ano. As amostras foram recolhidas nos efluentes gerados em cada secção do processo produtivo, à excepção do efluente AR_{comb.} que foi recolhido no tanque de equalização, sendo os resultados médios os apresentados na tabela seguinte (Tabela 2.5).

Tabela 2.5. Características da água residual da indústria de fibras sintéticas (Ray *et al.*, 2006)

| Efluente | Caudal (m ³ /d) | pH (Escala Sorensen) | T (°C) | Cond. (μS/cm) | CBO (mg O ₂ /L) | CQO (mg O ₂ /L) | SST (mg/ L) | SDT (mg/ L) | NT (mg N/L) |
|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|---|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| AR _A | 1800 | 4,10 | 44,6 | 2957 | 593 | 1002 | 48,0 | 2437 | 125 |
| AR _B | 457 | 12,0 | 48,3 | 19 300 | 16,0 | 574 | 13,0 | 7697 | 69,0 |
| AR _C | 211 | 3,30 | 46,3 | 1119 | 82,0 | 213 | 17,0 | 941 | 33,0 |
| AR _D | 1450 | 3,30 | 51,7 | 461 | 18,0 | 91,0 | 2,00 | 253 | 28,0 |
| AR _E | 289 | 6,60 | 39,7 | 109 | 17,0 | 309 | 7,00 | 189 | 33,0 |
| AR _F | 253 | 6,80 | 42,2 | 181 | 142 | 805 | 27,0 | 395 | 133 |
| AR _{comb.} | 4460 | 9,30 | 43,1 | 1607 | 157 | 669 | 17,0 | 1394 | 85,0 |

Por outro lado, Nogueira e colaboradores (2004) referem os intervalos de variação dos parâmetros físico-químicos das águas residuais da indústria de fibras sintéticas que são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Intervalos de variação dos parâmetros físico-químicos de águas residuais da indústria de fibras sintéticas (Nogueira *et al.*, 2004)

| Parâmetros | Intervalo de Variação |
|--------------------------------------|-----------------------|
| pH (Escala Sorensen) | 4 - 8 |
| CQO (mg O ₂ /L) | 100 - 1000 |
| CBO (mg O ₂ /L) | 50 - 250 |

Relativamente à legislação nacional existente sobre o composto em estudo e sobre os dois restantes compostos característicos deste tipo de efluente, é notória a inexistência de Valores Limite de Emissão (VLE) para estes compostos, sendo que documentos específicos de instituições camarárias como o Regulamento de Descarga de Águas Residuais Industriais referem a DMA como pertencente ao grupo das substâncias perigosas em razão da sua toxicidade, persistência e bioacumulação nos organismos vivos e sedimentos, não indicando no entanto nenhum VLE. É de referir que nenhum destes compostos faz parte da lista de substâncias prioritárias no domínio da política da água da Directiva Quadro da Água.

2.5.1.2 Caracterização da Linha de Pré-Tratamento da Água Residual da Indústria de Fibras Sintéticas

Uma vez que as águas residuais industriais apresentam características intrínsecas à tecnologia e modo operativo de cada indústria, diferentes das águas residuais domésticas, torna-se essencial proceder a um pré-tratamento adequado.

Segundo Ray e colaboradores (2006), na indústria de fibras acrílicas da Tailândia, alvo dos estudos realizados por estes investigadores, existe um tanque de equalização como etapa de pré-tratamento. Este tanque permite a equalização do caudal e o controlo de alguns parâmetros característicos deste tipo de efluentes, tais

como T, pH, SST, CBO₅ e CQO. Através do arejamento deste tanque promove-se uma equalização adequada e previne-se a sedimentação de sólidos no fundo do tanque. Em adição, também pode ser alcançada a oxidação de compostos presentes na água residual ou a redução da CBO através da mistura e arejamento.

2.6 Avaliação da Biodegradabilidade

Com o desenvolvimento tecnológico e industrial, o Homem induziu o desenvolvimento de novas substâncias que revelam problemas particularmente no que diz respeito à sua biodegradabilidade, na medida em que apresentam características químicas e estruturais diferentes das que apresentam os produtos orgânicos naturais. Estas diferenças podem incidir sobre a natureza das ligações químicas intra-moleculares ou sobre a natureza e grau de polimerização, tal como se verifica no caso do polietileno e de outros polímeros utilizados na ITV (Arvin *et al.*, 2001). É, por isso, de extrema relevância conhecer o comportamento ambiental das substâncias químicas que se libertam em grandes quantidades na natureza.

2.6.1 Definição

Toda a reacção de biossíntese apresenta uma reacção de sentido inverso de biodegradação. Com a formação de diferentes biomoléculas, no decurso de processos evolutivos, as células desenvolveram sistemas enzimáticos cada vez mais complexos, sendo de notar que nem todas as moléculas apresentam igual rapidez na forma como são biodegradadas comparativamente com a sua biossíntese. Embora existam substâncias mais resistentes à biodegradação, como a quitina, a lenhina, entre outras, é possível afirmar que todas as moléculas que foram

biossintetizadas podem ser também biodegradadas, salvo se tiverem ocorrido alterações na sua estrutura ou composição na sequência de processos físico-químicos (Oliveira, 1982).

Deste modo, segundo Oliveira (1982), é possível afirmar que as substâncias orgânicas naturais, assim como numerosas substâncias orgânicas de síntese e alguns compostos inorgânicos são biodegradáveis, isto é, apresentam uma biodegradabilidade inerente.

Os conceitos de biodegradação e biodegradabilidade, apesar de similares, não devem ser confundidos, sendo que a biodegradação é a expressão real de uma característica potencial que é a biodegradabilidade (Oliveira, 1982).

O processo de biodegradação pode ser definido como o resultado de uma complexa cadeia de processos, envolvendo reacções entre o composto específico, microrganismos e as condições ambientais onde estes dois estão reunidos. Devido à elevada variabilidade da natureza do processo e ao amplo propósito e limites que a constituem, é difícil elaborar uma definição precisa da biodegradação. Fundamentalmente, esta pode ser considerada como uma alteração do composto químico fonte (a partir do qual poderão existir derivados) ou propriedades físicas provocadas pelos processos bioquímicos. Estas alterações usualmente envolvem a conversão de um composto químico específico ou grupo de compostos, ocorrendo através de uma série discreta de passos. O grau de alteração pode ser dividido nas seguintes categorias (Gorgan e Obayashi, 1985):

- Biodegradação Aceitável: nesta categoria encontram-se reacções de biodegradação onde o composto alvo é alterado de forma a que algumas das suas propriedades não desejáveis, tais como toxicidade, sejam eliminadas;

- Biodegradação Primária: compreende a mínima alteração necessária na composição química do composto alvo, de forma a torná-lo indetectável através de técnicas de medição analíticas usadas na detecção de compostos alvo;
- Biodegradação Final: consiste no objectivo mais desejável em qualquer reacção de biodegradação, envolvendo a total conversão do composto alvo em produtos inócuos.

O grau de estabilização desejado depende do composto e da sua concentração. Em alguns casos, a biodegradação primária pode ser perfeitamente aceitável para meios receptores enquanto em outros casos, processos mais curtos que a biodegradação final são indesejáveis (Gorgan e Obayashi, 1985).

A biodegradação de um substrato pode ocorrer por duas vias distintas: biodegradação por via aeróbia e biodegradação por via anaeróbia.

A biodegradação por via aeróbia caracteriza-se pela oxidação do composto orgânico, pelos microrganismos, originando a formação de CO₂, água, resíduos solúveis não biodegradáveis e novas células resultantes do crescimento de microrganismos. Através desta oxidação os microrganismos usam os compostos orgânicos como fonte de energia (através da oxidação dos compostos orgânicos a CO₂) e como fonte de crescimento, através da assimilação de parte do carbono do composto para a produção de novas células (Agteren *et al.*, 1998).

Quanto à biodegradação por via anaeróbia, esta pode ser definida como a degradação de compostos orgânicos através de condições em que o oxigénio não funciona como receptor final de electrões ou como reagente. Deste modo, compostos de manganês e ferro, substâncias como sulfatos, CO₂ e alguns intermediários orgânicos (através de fermentações) são reduzidos por electrões derivados da oxidação de compostos orgânicos, funcionando como receptores de

electrões. Esta capacidade de transferência de electrões para uma diversidade de compostos permite aos microrganismos executarem oxidações de substratos na ausência de oxigénio molecular (Agteren *et al.*, 1998).

Do ponto de vista ecológico, a avaliação da biodegradabilidade de novos compostos químicos é essencial de forma a analisar os seus potenciais impactes ambientais. Alguns compostos orgânicos presentes nas águas residuais, nomeadamente industriais, podem ser completamente degradados nas estações de tratamento quando os processos biológicos contêm microrganismos adaptados a esses compostos. Portanto, para águas residuais desta natureza, importa conhecer as cinéticas de biodegradação e os possíveis efeitos nos processos de tratamento (Epifâneo, 2003).

Muitas substâncias como metais pesados, compostos orgânicos não biodegradáveis, sais, entre outros, podem por si próprios, ou em conjugação com outros compostos, produzir um efeito tóxico na capacidade de uma dada cultura degradar um determinado resíduo. A biodegradabilidade e a toxicidade de substâncias orgânicas são dois critérios básicos, determinando o seu comportamento no ambiente natural e durante o tratamento biológico de águas residuais. Assim, as substâncias orgânicas podem ser divididas em quatro grupos (Epifâneo, 2003):

- 1 - substâncias biologicamente degradáveis e não tóxicas;
- 2 - substâncias biologicamente degradáveis e tóxicas;
- 3 - substâncias não degradáveis biologicamente e não tóxicas;
- 4 - substâncias não degradáveis biologicamente e tóxicas.

Em relação aos compostos do primeiro grupo, não existe qualquer objecção ao seu tratamento biológico, sendo que, quanto aos que pertencem ao segundo grupo, são tratados por processos biológicos naturais/artificiais após uma diluição adequada. O tratamento de compostos do terceiro, e em especial do quarto grupo, poderá ser limitado, ou tornar-se praticamente impossível (Epifâneo, 2003).

É de notar que a biodegradação de um composto pode, contudo, não ter um resultado benigno, uma vez que pode constituir alterações pouco positivas deste composto, tais como: conversão de compostos inócuos em compostos tóxicos, alteração de um composto rapidamente metabolizado para um difícil de destruir, ou alteração da toxicidade de um composto, actuando contra outros organismos (Epifâneo, 2003).

2.6.2 Factores que Influenciam a Biodegradabilidade

A biodegradabilidade pode ser influenciada por três tipos de factores: factores físico-químicos, factores biológicos e factores químicos (Gorgan e Obayashi, 1985).

Os factores físico-químicos incluem a T, solubilidade, grau de dispersão do composto no meio, pH e OD, afectando a definição da extensão e categoria de biodegradação, bem como os seus efeitos na ecologia do ambiente receptor (água, solo, ar) (Gorgan e Obayashi, 1985).

Quanto aos factores biológicos, estes incluem a idade de lamas, modo e tempo de adaptação dos microrganismos, toxicidade do composto e efeitos de outras substâncias, que em elevadas concentrações podem inibir a biodegradação. É de notar que, quanto à tipologia e número de microrganismos, culturas mistas de microrganismos como as que existem nos sistemas sanitários, possuem uma notória capacidade de adaptação a diferentes materiais orgânicos, enquanto culturas únicas

podem não ser tão facilmente adaptáveis. Por sua vez, os factores químicos incluem o tamanho das moléculas, comprimento da cadeia molecular, número dos substitutos na molécula e estequiometria, uma vez que certos compostos orgânicos, como por exemplo pesticidas, são relativamente resistentes à biodegradação, quando comparados com simples carboidratos (Gorgan e Obayashi, 1985).

Estes factores podem manifestar-se numa molécula individual ou ocorrer apenas em certas concentrações de composto. Existem regras gerais que determinam relativamente a biodegradabilidade/não biodegradabilidade de um composto, entre as quais (Gorgan e Obayashi, 1985):

- elementos que passam através das membranas das células encontram-se mais facilmente disponíveis para os microrganismos, sendo degradados mais rapidamente;
- preferência de compostos não aromáticos aos aromáticos pelos microrganismos;
- compostos solúveis são mais facilmente degradados que os insolúveis;
- um elevado grau de ramificações confere elevada resistência à degradação;
- compostos dispersos providenciam maior área de superfície para ataque e, por isso, degradam melhor;
- compostos com ligações não-saturadas são degradados mais facilmente que os compostos saturados;
- alguns materiais tais como álcoois, aldeídos, ácidos, ésteres, amidas e aminoácidos são mais facilmente biodegradáveis que os correspondentes alcenos, cetonas, nitrilos e aminas.

2.6.3 Métodos de Avaliação da Biodegradabilidade

Com o aumento do controlo da poluição da água e com a legislação vigente relativamente a este tópico, a biodegradabilidade tem-se tornado o teste mais significativo na análise de efluentes industriais (Epifâneo, 2003).

Os testes de biodegradabilidade têm como objectivo estimar a extensão à qual os compostos orgânicos podem ser oxidados por via bioquímica, sendo que a indústria deve ter em consideração se o produto que fabrica ou os constituintes das águas residuais podem ser degradados ou assimilados de forma eficiente através de um processo de tratamento biológico de águas residuais (Gorgan e Obayashi, 1985).

Nos dias de hoje existe uma elevada variabilidade de testes para avaliar a biodegradabilidade, sendo que estes podem ser divididos em dois grandes grupos: os que avaliam o potencial de biodegradabilidade e os que simulam as condições encontradas nos processos de tratamento de águas residuais (Epifâneo, 2003).

Os testes que avaliam o potencial de biodegradabilidade são usados como procedimento rápido para avaliar a susceptibilidade do composto em teste ao desgaste/eliminação biológico. Estes testes são simples de efectuar, requerendo o mínimo de equipamento. Por sua vez, os testes de simulação, são mais difíceis de efectuar, embora forneçam condições mais reais. Se o resultado de um teste que avalia o potencial de biodegradabilidade for inconclusivo, deve ser desenvolvido um teste de simulação (Gorgan e Obayashi, 1985).

Independentemente da tipologia do teste, deve ser realçado que a natureza das condições em que decorre o teste vai influenciar os resultados obtidos com o mesmo. Deste modo, é necessário promover um controlo das condições ambientais em que decorre o teste, bem como garantir que a população microbiológica é

saudável e que outros parâmetros (por exemplo pH e T) são cuidadosamente controlados (Gorgan e Obayashi, 1985).

Na avaliação da biodegradabilidade devem ser tidos em conta dois processos adicionais: aclimação e co-metabolismo. Ambos os processos podem desempenhar um papel principal no resultado final. A aclimação, processo através do qual as bactérias adaptam as suas actividades metabólicas de forma a degradar compostos não comuns, ocorre através de mutações e selecção natural ou através da introdução de enzimas específicas. O grau de aclimação é altamente dependente do número e tipo de microrganismos postos em contacto com o composto em teste. O segundo processo, co-metabolismo, é também importante, sendo que algumas substâncias não irão ser degradadas a menos que esteja presente algum factor adicional, como é o caso de indefinidas espécies de *Pseudomonas* sp. Testes que envolvem co-metabolismo são usualmente característicos das condições ambientais encontradas na natureza, fornecendo, assim, estimativas reais da biodegradabilidade (Gorgan e Obayashi, 1985).

Relativamente à legislação nacional, a Portaria n.º 732-A/96, de 11 de Dezembro enumera seis métodos que permitem o despiste da biodegradabilidade de substâncias químicas:

- Ensaio da redução gradual do Carbono Orgânico Dissolvido (COD)
- Teste de Despiste da OCDE Modificado
- Ensaio da Libertação de CO₂
- Ensaio da Respirimetria Manométrica
- Ensaio em Frasco Fechado
- Ensaio de MCII (Ministério do Comércio Internacional e da Indústria — Japão)

Uma vez que com este trabalho se pretende estudar a influência da presença de diferentes concentrações de acrilonitrilo sobre a biodegradabilidade de águas residuais, recorreu-se a ensaios de biodegradabilidade de acordo com o método preconizado pela OCDE “Zahn-Wellwms/EMPA Test” – Guidelines for Testing of Chemicals 302B), que será descrito na secção 3.1.

2.6.4 Biodegradabilidade do Composto em Estudo

Vários compostos sintéticos à base de nitrilo (compostos orgânicos que contêm o radical –CN) têm sido abundantemente utilizados na produção de solventes, produtos farmacêuticos, plásticos e produtos petro-químicos para a produção de fibras (Zhou *et al.*, 2008). A descarga directa no meio receptor de águas residuais que apresentam estes compostos na sua constituição pode ocasionar danos severos não só a nível da saúde humana, mas também a nível da qualidade da água do meio receptor, uma vez que estes compostos são altamente tóxicos e, alguns, mutagénicos e carcinogénicos (Zhou *et al.*, 2008).

Devido ao grupo nitrilo, os compostos com esta composição apresentam uma toxicidade aguda para os microrganismos, existindo algumas bactérias que podem degradar estes compostos após um período de aclimação. A biodegradação de compostos à base de nitrilo, tais como acetonitrilo e acrilonitrilo, têm sido alvo de variados estudos, mais recentemente através da avaliação da degradação destes compostos pelas bactérias do tipo *Pseudomonas* sp. (Zhou *et al.*, 2008).

Segundo Agteren e os seus colaboradores (1998), desde 1976 que muitas das bactérias que usam acrilonitrilo como fonte de carbono e azoto para o seu crescimento têm sido isoladas e identificadas com sucesso, sendo que o metabolismo que estas apresentam na degradação de compostos de nitrilo é bem conhecido. Os compostos de nitrilo saturados e alguns alifáticos não saturados,

como o acrilonitrilo, são convertidos em ácidos carboxílicos em duas etapas, catalisadas por diferentes enzimas: a *nitrile hidratase* e a *amidase*. A enzima *nitrile hidratase* converte o grupo nitrilo na correspondente amida (acrilamida), que posteriormente é hidrolisada a amoníaco (NH₃) e a ácido acrílico (C₃H₄O₂) pela *amidase*. Deste modo, o acrilonitrilo pode ser convertido em ácido acrílico e amoníaco através dos processos descritos no parágrafo anterior e exemplificados na Figura 2.8.

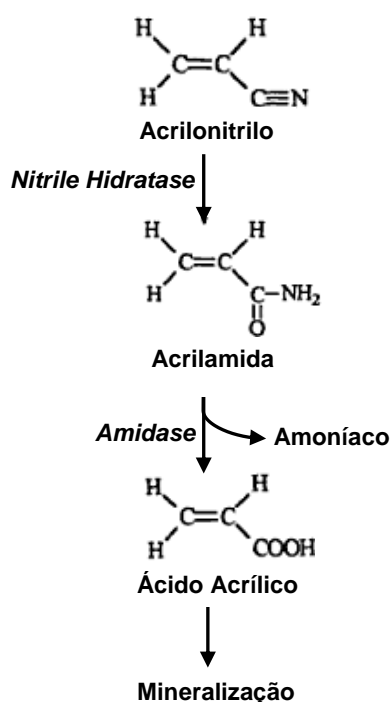


Figura 2.8. Representação esquemática da degradação aeróbia de acrilonitrilo por microrganismos (adaptado de Agteren *et al.*, 1998)

Relativamente aos microrganismos que são responsáveis pela degradação de acrilonitrilo e posterior transformação em ácido acrílico e amoníaco, são de destacar os representados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Microrganismos aptos a degradar acrilonitrilo por via aeróbia (Agteren *et al.*, 1998)

| | Microrganismos | Condições |
|------------------|----------------------------------|------------------|
| Bactérias | <i>Acinetobacter</i> sp. | aeróbia |
| | <i>Arthrobacter</i> sp. | aeróbia |
| | <i>Brevibacterium</i> sp. | aeróbia |
| | <i>Corynebacterium boffmanii</i> | aeróbia |
| | <i>Nocardia rhodochrous</i> | aeróbia |
| | <i>Pseudomonas</i> sp. | aeróbia |
| | <i>Rhodococcus</i> sp. | aeróbia |
| Fungos | Vários microrganismos | |
| | descendentes de culturas puras | aeróbia |

É de referir que as bactérias do género *Nocardia rhodochrous* foram as primeiras a serem identificadas como bactérias aptas a degradar grupos nitrilo, sendo que os primeiros estudos a nível da biodegradação de acrilonitrilo datam de 1976 e foram desenvolvidos através da análise da degradação efectuada por estas bactérias (Agteren *et al.*, 1998).

Dos estudos realizados a nível da biodegradação por via aeróbia de acrilonitrilo, é de destacar o desenvolvido por Wang e colaboradores (2001) que, através de bactérias gram negativas (culturas puras de AAS6 (não definido pelo autor)) aptas a utilizar o acrilonitrilo como fonte de carbono e de azoto, estudaram a remoção de acrilonitrilo numa água residual da indústria de resinas e numa água residual sintética (preparada com doses crescentes deste composto). Os resultados indicaram que as bactérias utilizadas permitiram a remoção completa de acrilonitrilo da água residual sintética (em concentrações crescentes e menores que 889 mg/L de acrilonitrilo) e da água residual industrial (que continha concentrações até 400 mg/L de

acrilonitrilo), não sendo referido por parte dos autores o tempo em que decorreu cada remoção.

Quer na água residual sintética, quer na água residual industrial, as bactérias utilizadas demonstraram aproximadamente a mesma capacidade na degradação de acrilonitrilo, tendo utilizado um produto metabólico do acrilonitrilo (ácido acrílico) como fonte de carbono e amoníaco como fonte de azoto (Wang *et al.*, 2001).

Segundo Wyatt e Knowles (1995), quando presente na água residual, o acrilonitrilo pode ser biodegradado de forma aeróbia por microrganismos aclimatizados, atingindo 95% de remoção do composto, sendo estimados “tempos de vida” na água entre as 30 e 552 horas (aproximadamente 1 dia e meio a 23 dias), não indicando, contudo, as concentrações correspondentes aos 95% de remoção do composto.

Através do trabalho desenvolvido por Kincannon e colaboradores (Agteren *et al.* 1998), chegou-se à conclusão que águas residuais que na sua composição apresentam acrilonitrilo podem ser tratadas em reactores de lamas activadas, sendo que concentrações na ordem dos 152 mg/L de acrilonitrilo foram completamente removidas através deste tipo de tratamento de águas residuais.

Estudos semelhantes foram desenvolvidos por Ghisalba e Kuenzi (Agteren *et al.*, 1998), em que do processo de lamas activadas foram separadas duas culturas de *Pseudomonas* sp. aptas a degradar acrilonitrilo utilizando-o como fonte de alimentação e posterior crescimento. Através da exposição destas bactérias a soluções com concentrações iniciais de 5 a 10 mg/L de acrilonitrilo, estes investigadores observaram que após 7 dias de ensaio o acrilonitrilo presente nas soluções em estudo foi completamente degradado.

O tratamento biológico de águas residuais da indústria de produção de acrilonitrilo contendo essencialmente acetaldeído, ácido acético, acrilamida, acrilonitrilo, acroleína e cianopiridina, foi estudado por Wyatt e Knowles (1995) através de uma cultura mista definida por 12 espécies de bactérias seleccionadas. Após um período de aclimação (não referenciado no estudo), no qual o número e a concentração dos compostos tóxicos característicos deste tipo de efluentes foram aumentados, a comunidade de bactérias tornou-se apta a degradar a maior parte dos compostos constituintes, sendo que a concentração inicial de 53 mg/L de acrilonitrilo foi completamente degradada (Wyatt e Knowles, 1995).

2.6.5 Biodegradabilidade de Outros Constituintes da Água Residual da Indústria de Fibras Sintéticas

Nesta secção serão indicados os conhecimentos actuais sobre a biodegradabilidade de outros constituintes da água residual da indústria de fibras sintéticas, tais como a DMA e a DMAC.

2.6.5.1 Dimetilamina

Várias bactérias que recorrem à dimetilamina como fonte de carbono e azoto têm sido isoladas e caracterizadas para posteriores aplicações. Diferentes rotas têm sido descobertas na degradação aeróbia deste composto, sendo que uma pertence à biodegradação deste composto feita pelas bactérias *Hyphomicrobium* sp. (Figura 2.9). Nesta rota, a enzima *dehidrogenase* é responsável pela catálise da reacção de oxidação da dimetilamina a formaldeído e amoníaco, passando pela indução de metilamina (Agteren *et al.*, 1998).

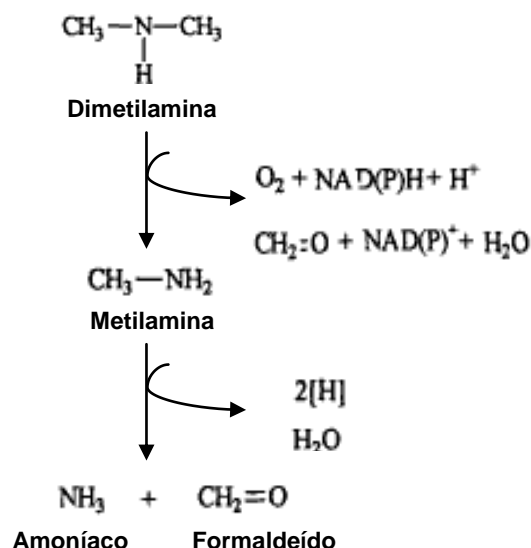


Figura 2.9. Esquema representativo da biodegradação aeróbia da dimetilamina (adaptado de Agteren *et al.*, 1998)

Os microrganismos responsáveis pela degradação da DMA encontram-se representados na Tabela 2.8, de onde são de destacar os que fazem este processo por via aeróbia e por via anaeróbia.

Tabela 2.8. Microrganismos aptos a degradar dimetilamina por via aeróbia e/ou anaeróbia (Agteren *et al.*, 1998)

| | Microrganismos | Condições |
|------------------|--------------------------------|-------------|
| Bactérias | <i>Arthrobacter</i> sp. | aeróbia |
| | <i>Bacillus</i> sp. | aeróbia |
| | <i>Hyphomicrobium</i> sp. | (an)aeróbia |
| | <i>Methanosarcina barkeri</i> | anaeróbia |
| | <i>Pseudomonas aminovorans</i> | aeróbia |
| | <i>Mycobacterium</i> sp. | aeróbia |
| | <i>Pseudomonas</i> sp. | aeróbia |

É de destacar que o conhecimento relativo à biodegradação da DMA é muito escasso. Segundo Agteren (Agteren *et al.*, 1998), este composto pode ser biodegradado rapidamente após um período de aclimação em processos de lamas

activadas, embora o autor não mencione concentrações do composto nem defina o período de aclimação. Thomas e Alexander (Agteren *et al.*, 1998) observaram que em águas residuais com a presença de DMA existiu uma degradação deste composto em 40 horas por bactérias presentes nas lamas do processo de tratamento, não indicando, contudo, as concentrações estudadas.

2.6.5.2 Dimetilacetamida

Segundo a OCDE (2001), a DMAC é um composto que do ponto de vista da biodegradabilidade inerente é de fácil biodegradabilidade (77-83% de biodegradação após 14 dias), sendo que as águas residuais industriais cuja constituição engloba DMAC podem ser tratadas biologicamente numa ETAR.

Vários estudos foram realizados para avaliar a biodegradabilidade deste composto, sendo de destacar dois ensaios que apresentam como metodologia o Teste 302 C da OCDE (*Modified MITI Test (II)*) e o Teste 301 C da OCDE (*Modified MITI Test (I)*). Numa primeira abordagem à biodegradabilidade deste composto, Binetti e colaboradores (OCDE, 2001) realizaram um ensaio através do Teste 302 C da OCDE, usando como inóculo lamas resultantes do processo de tratamento (de águas residuais domésticas) de lamas activadas, tendo sido adicionada uma concentração de DMAC de 30 mg/L para 100 mg/L de lamas. Através deste ensaio foi possível observar que após 14 dias de ensaio, os microrganismos degradaram 77-83% deste composto, sendo deste modo classificado como um composto de biodegradabilidade inerente. Relativamente ao segundo ensaio, baseado no Teste 301 C da OCDE, este decorreu através de lamas activadas resultantes do tratamento de águas residuais industriais e domésticas, não adaptadas ao composto em estudo, tendo sido adicionados 100 mg/L do composto em estudo. Com este

segundo teste foi possível chegar à conclusão que nas condições em que o teste decorreu, a DMAC pode ser classificada como facilmente biodegradável, uma vez que em 28 dias foram atingidas degradações na ordem dos 70% (OCDE, 2001).

É de referir que na bibliografia consultada não são referidos mecanismos de degradação deste composto, nem os microrganismos responsáveis por esta biodegradação.

3. METODOLOGIA

A avaliação da biodegradabilidade aeróbia foi realizada de acordo com a metodologia OCDE *Guidelines for Testing of Chemicals 302 B*, que se traduz num ensaio de biodegradabilidade inerente de uma água residual sintética contaminada com concentrações conhecidas do(s) composto(s) em estudo.

3.1 Teste OCDE 302 B

A metodologia OCDE *Zahn-Wellens/EMPA Test (Guidelines for Testing of Chemicals 302 B)* derivou da adopção do original teste de *Zahn-Wellens*, em 1981, como Norma 302 B da OCDE para determinação da biodegradabilidade intrínseca (OCDE, 1992).

3.1.1 Princípios do Teste

Segundo este método, de forma a avaliar a biodegradabilidade à escala laboratorial deve ser preparada uma mistura contendo a substância em análise, nutrientes e minerais (meio mineral) e uma quantidade relativamente elevada de lamas activadas num meio aquoso. Esta mistura deve sofrer agitação e arejamento a 20-25°C na ausência de luz (ou luz difusa) durante um período de 28 dias. Em paralelo deverá ser conduzido um ensaio testemunha contendo apenas lamas activadas e meio mineral (OCDE, 1992).

O processo de biodegradação é monitorizado pela determinação do COD (ou da CQO) em amostras filtradas, recolhidas diariamente ou com diferente periodicidade durante o intervalo de tempo considerado. A remoção de COD após cada intervalo de tempo considerado exprime a percentagem de biodegradação da substância em estudo naquele intervalo de tempo considerado (OCDE, 1992).

As concentrações da substância em estudo, o inóculo e o meio mineral devem ser introduzidos em diferentes recipientes de vidro, sendo de realçar que em relação à substância em estudo e ao inóculo, estes devem ser adicionados em quantidades suficientes e conhecidas, sendo o restante volume completado com meio mineral. É de notar que o inóculo deve ser adicionado de forma a garantir uma concentração entre 0,2-1,0g de matéria seca/L (OCDE, 1992).

A solução de meio mineral utilizada neste teste é composta pela mistura de várias soluções constituintes em volumes conhecidos e exemplificados na tabela seguinte (Tabela 3.1):

Tabela 3.1. Soluções constituintes do meio mineral (OCDE, 1992)

| Solução | Composto Químico | Quantidade por L de solução (g) | Volume a utilizar (para 1L de meio) (mL) |
|----------|---|---------------------------------|--|
| A | Di-hidrogeno-Ortofosfato de Potássio (KH_2PO_4) | 8,50 | 10 + 800 de água destilada/desionizada |
| | Hidrogeno-Ortofosfato Dipotássico (K_2HPO_4) | 21,8 | |
| | Hidrogeno-Ortofosfato Dissódico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | 33,4 | |
| | Cloreto de Amónio (NH_4Cl) | 0,50 | |
| | Cloreto de Cálcio Anidro (CaCl_2) | 27,5 | |
| C | Sulfato de Magnésio Heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) | 22,5 | 1 |
| D | Cloreto de Ferro III Hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | 0,30 | 1 |

Imediatamente antes de cada amostragem devem ser compensadas as perdas de solução por evaporação de modo a que este processo não interfira nos resultados (OCDE, 1992).

3.1.2 Tratamento dos resultados

A percentagem de remoção de COD ao longo do tempo t é dada pela expressão seguinte (3.1) (OCDE, 1992):

$$D_t = \left[\frac{A - B}{A} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

onde:

D_t - percentagem de remoção de COD no tempo t ;

A – concentração média de COD na suspensão em teste no tempo t_0 (mg/L);

B - concentração média de COD na suspensão em teste no tempo t (mg/L);

Com os valores obtidos pela expressão (3.1) deve ser elaborado um gráfico dos mesmos em função do tempo de forma a avaliar a evolução da remoção de carbono (OCDE, 1992).

3.1.3 Validação do Teste

O teste descrito é considerado válido se ocorrer uma remoção de 70% do composto em estudo em 14 dias e se a remoção de COD na suspensão em teste ocorrer gradualmente durante dias ou semanas, o que indica que ocorreu biodegradação (OCDE, 1992).

3.2 Plano Experimental

Para a realização do teste descrito na Secção 3.1, foram realizados 5 ensaios de biodegradabilidade à escala laboratorial, sendo eles:

- 1) Ensaio com composto AN isolado em quatro concentrações diferentes (EB1)
- 2) Ensaio com o composto AN isolado, com as mesmas concentrações utilizadas em EB1 mas com amostragem menos espaçada (EB2)
- 3) Ensaio com a mistura dos compostos AN e DMA em cinco combinações de diferentes concentrações (EB3)
- 4) Ensaio com a mistura dos compostos AN e DMAC em três combinações de diferentes concentrações (EB4)
- 5) Ensaio com a mistura dos compostos AN, DMA e DMAC com três combinações de diferentes concentrações (EB5)

3.3 Preparação do Inóculo

O inóculo utilizado nos ensaios de biodegradabilidade foi obtido a partir de lamas biológicas recolhidas no tanque de arejamento da ETAR de Cucena e lavadas sucessivamente com meio mineral para remoção da maior parte do carbono dissolvido residual (resultado de serem lamas de ETAR). Para tal, as lamas foram decantadas, o sobrenadante eliminado e substituído por meio mineral, seguindo-se um período de arejamento de aproximadamente 24 horas. O processo foi repetido até se obter os valores de COD no sobrenadante apresentados na Tabela 3.2, onde também são indicados os valores iniciais de Carbono Total Dissolvido (CTD) e SST das lamas utilizadas como inóculo nos diferentes ensaios de biodegradabilidade. Através dos valores de SST foram determinados os volumes de lamas a adicionar a

cada ensaio de forma a obter 0,5 g/L de lamas conforme indicado pelo teste em questão (0,2-1,0g/L).

É de notar que devido a um lapso de avaliação da massa das lamas, as concentrações de inóculo nos ensaios M1, M2, M4 e M5 resultaram mais elevadas situando-se próximas do limite máximo do intervalo indicado pelo método.

Tabela 3.2. Valores iniciais de CTD, COD e SST dos inóculos e volume de lamas utilizado em cada concentração testada

| Concentração Testada | CTD (mg/L) | COD (mg/L) | SST (mg/L) | Volume de lamas adicionado (mL) |
|----------------------|------------|------------|------------|---------------------------------|
| C1 | 18,8 | 11,5 | 5350 | 47,0 |
| C2 | | | | |
| C3 | | | | |
| C4 | | | | |
| C5 | 18,8 | 12,0 | 2386 | 105,0 |
| C6 | | | | |
| C7 | | | | |
| C8 | | | | |
| M1 | 24,4 | 18,2 | 7388 | 68,0 |
| M2 | | | | |
| M4 | | | | |
| M5 | | | | |
| M7 | 51,1 | 19,5 | 7358 | 34,0 |
| M8 | | | | |
| M3 | 103,9 | 88,6 | 6500 | 39,0 |
| M6 | | | | |
| M9 | | | | |
| M10 | | | | |
| M11 | | | | |

3.4 Descrição dos Ensaio de Biodegradabilidade

Para cada ensaio de biodegradabilidade (EB1, EB2, EB3, EB4 e EB5) foram preparados meios de cultura constituídos por água residual sintética com diferentes concentrações dos compostos em estudo. Na Tabela 3.3, são apresentadas as concentrações dos compostos alvo utilizados em cada ensaio.

Tabela 3.3. Composição do meio de cultura dos diversos ensaios de biodegradabilidade efectuados

| Grupo de Ensaio | Compostos Adicionados | Ensaio | Concentração Adicionada (mg/L) | Concentração Teórica de Carbono (mg/L) |
|-----------------|-----------------------|--------|--------------------------------|--|
| EB1 | AN | C1 | 0,20 | 0,14 |
| | | C2 | 2,00 | 1,40 |
| | | C3 | 20,0 | 14,0 |
| | | C4 | 50,0 | 33,9 |
| EB2 | AN | C5 | 0,20 | 0,14 |
| | | C6 | 2,00 | 1,40 |
| | | C7 | 20,0 | 14,0 |
| | | C8 | 50,0 | 33,9 |
| EB3 | AN + DMA | M1 | 2,00 AN + 15,0 DMA | 9,40 |
| | | M2 | 2,00 AN + 30,0 DMA | 17,4 |
| | | M3 | 20,0 AN + 7,50 DMA | 18,0 |
| | | M4 | 50,0 AN + 15,0 DMA | 41,9 |
| | | M5 | 50,0 AN + 30,0 DMA | 49,9 |
| EB4 | AN + DMAC | M6 | 2,00 AN + 25,0 DMAC | 15,2 |
| | | M7 | 20,0 AN + 1000 DMAC | 565 |
| | | M8 | 50,0 AN + 3000 DMAC | 1687 |
| EB5 | AN + DMA + DMAC | M9 | 2,00 AN + 7,50 DMA + 25,0 DMAC | 19,2 |
| | | M10 | 20,0 AN + 7,50 DMA + 500 DMAC | 294 |
| | | M11 | 50,0 AN + 15,0 DMA + 1500 DMAC | 868 |

É de referir que a escolha das concentrações mais adequadas para cada ensaio de biodegradabilidade decorreu da recolha de informação relativa à variação das

concentrações de cada composto em efluentes da indústria em questão. Deste modo, o composto AN pode ser encontrado no intervalo entre 0,2-50 mg/L, enquanto a DMA pode ser encontrada entre as concentrações de 7,5-30 mg/L, e, por fim, a DMAC no intervalo de 25-3000 mg/L. As concentrações indicadas foram preparadas através de diluições dos compostos AN, DMA e DMAC.

Os ensaios de biodegradabilidade indicados (Tabela 3.3) decorreram em balões erlenmeyer de 500 mL da marca NORMAX, sendo que para cada concentração testada foram realizados duplicados. Para cada série de ensaios foi realizado um ensaio testemunha apenas com meio mineral e uma concentração idêntica de lamas biológicas.

Após preparação dos erlenmeyers, o seu conteúdo foi colocado em arejamento (arejadores da marca *Aquapor – AC – 9602*, *Otto Air Pump – SA – 2500* e *KNFLAB Neuberger – ERT*) durante os períodos de tempo considerados e apresentados na Tabela 3.4, a uma temperatura de 20°C, no interior de uma câmara termoestabilizada da marca *TS – 1006 – WTW*. A Figura 3.1 ilustra as condições experimentais em que decorreram os ensaios de biodegradabilidade.



Figura 3.1. Representação das condições experimentais dos ensaios de biodegradabilidade

Foram recolhidas amostras de 25 mL de cada erlenmeyer e posteriormente analisadas para determinação dos parâmetros CTD, Carbono Inorgânico Dissolvido (CID) e COD, de acordo com os procedimentos descritos na secção seguinte (3.5). Paralelamente procedeu-se à determinação dos SST para acompanhamento da evolução da quantidade de biomassa no meio.

Tabela 3.4. Períodos de tempo dos ensaios de biodegradabilidade efectuados e respectiva amostragem

| Ensaio | Período de Tempo de Duração do Ensaio (dias) | Intervalo de Amostragem | |
|------------------------------|--|--|-----------------|
| | | 1ª semana | Restantes |
| C1 C2 C3 C4 | 10 | diário | dias alternados |
| C5 C6 C7 C8 | 54 horas 54 horas 2 2 | 3 vezes por dia (10h, 13h, 16h) (para C5 e C6) diário (para C7 e C8) | -- |
| M1 M2 M4 M5 | 13 | diário | dias alternados |
| M7 M8 | 18 23 | diário | dias alternados |
| M3 M6 M9 M10 M11 | 15 | diário | dias alternados |

3.5 Método de Análise

3.5.1 Sólidos Suspensos Totais

Para a quantificação dos SST ao longo dos ensaios de biodegradabilidade, recorreu-se ao método gravimétrico descrito na metodologia 2540 D do “Standart Methods” (APHA *et al.*, 1998). Este método tem como base a filtração da amostra através de uma membrana filtrante previamente tarada, seguindo-se a secagem do resíduo retido na membrana a 103-105°C numa estufa até peso constante. Segundo o método, o aumento de peso verificado no filtro representa os SST presentes na amostra (APHA *et al.*, 1998).

Deste modo, foram filtrados 25 mL de amostra de cada ensaio através de membranas filtrantes de microfibra de vidro de Ø 47 mm da marca *Filter – Lab* previamente secas e taradas na balança de precisão da marca *Mettler Toledo* (precisão $\pm 0,0001$ g). Os filtros foram depois secos em estufa (marca *MEMMERT U30*) a 103-105°C durante 1 hora.

A determinação dos SST foi efectuada através da expressão 3.2 (APHA *et al.*, 1998):

$$\text{SST (mg/L)} = \frac{(B-A)}{C} \quad (3.2)$$

onde,

A – peso da membrana filtrante (g)

B – peso da membrana filtrante + resíduo seco (g)

C – volume da amostra filtrada (mL)

3.5.2 Carbono Orgânico Dissolvido

De forma a determinar o parâmetro COD recorreu-se ao método de combustão da amostra e quantificação do CO₂ produzido por radiação infravermelha (método 5310 descrito no “Standard Methods” (APHA *et al.*, 1998)).

As determinações do COD foram realizadas num analisador de carbono, modelo TOC – 5000 A da marca SHIMADZU. Neste equipamento o CTD é determinado por oxidação da amostra a CO₂, através da combustão deste em presença de ar reconstituído (teor de CO₂ inferior a 0,01%), sendo o CO₂ quantificado através de um detector de infravermelhos. Através deste analisador é ainda possível quantificar o CID a partir da injeção da amostra numa câmara de reacção contendo ácido fosfórico a 25%. O COD é, assim, determinado pela diferença entre o CTD e o CID (Equação 3.3) (APHA *et al.*, 1998).

$$COD = CTD - CID \quad (3.3)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguidamente serão apresentados os resultados obtidos através da aplicação da metodologia constante na secção 3, sendo efectuada a discussão com base em COD, remoção de COD e SST (biomassa).

É de realçar que para a discussão não foram tidos em conta os valores de CID, uma vez que estes, devido ao seu comportamento variável influenciado pela respiração dos microrganismos, não contribuem para a avaliação da biodegradabilidade do composto em estudo.

4.1 Ensaio EB1

4.1.1 *Evolução do CTD, COD e Biomassa*

Com o ensaio EB1, em que foram testadas as concentrações de 0,2 mg/L, 2 mg/L, 20 mg/L e 50 mg/L de AN, foram obtidos os resultados apresentados nas Tabelas I.1 e I.2 em anexo. As concentrações iniciais de CTD e de COD medidas em todos os ensaios foram inferiores às esperadas tendo em conta as quantidades de AN que tinham sido adicionadas. Esta ocorrência poderá estar relacionada com alguma deficiência de homogeneização inicial dos meios, o que não permitiu uma completa solubilização inicial do composto. Associado a este aspecto poderá estar a incerteza do método analítico de determinação de CTD associada às baixas concentrações de carbono. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam a evolução do CTD e de COD ao longo do tempo de ensaio, sendo a evolução da biomassa apresentada na Figura 4.3.

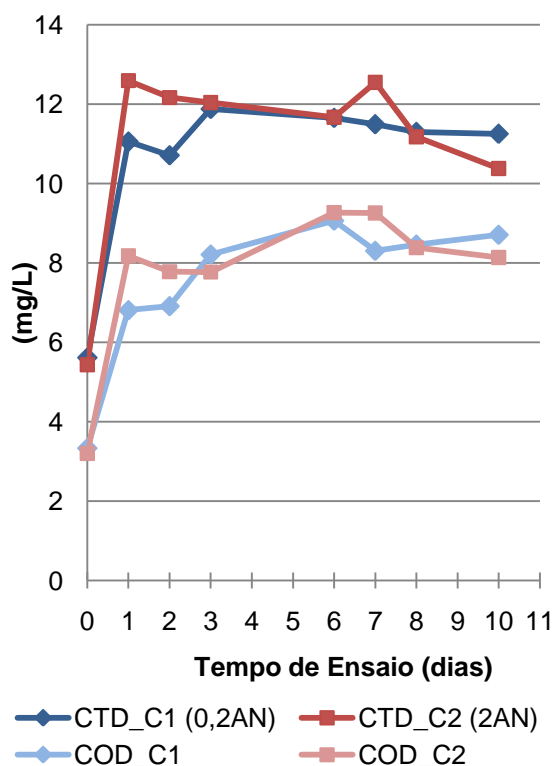


Figura 4.1. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C1 e C2 ao longo do tempo de ensaio do EB1

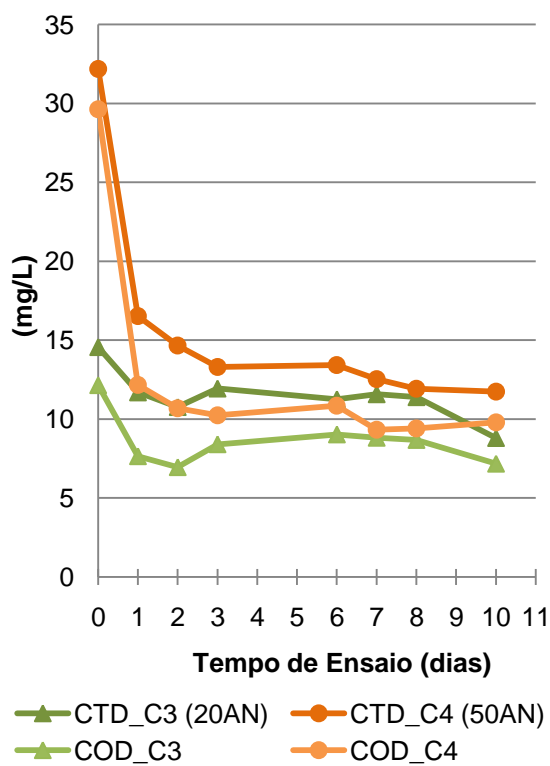


Figura 4.2. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C3 e C4 ao longo do tempo de ensaio do EB1

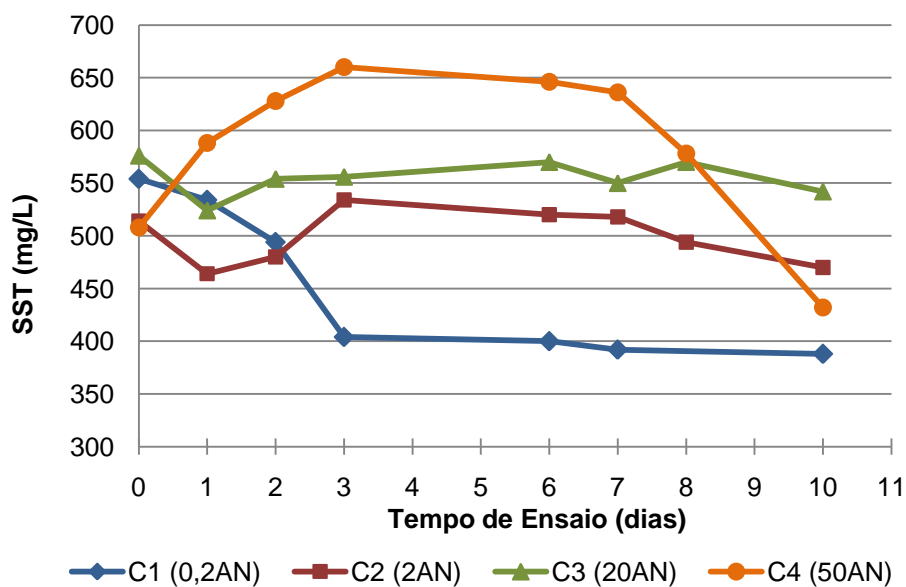


Figura 4.3. Evolução dos SST para os ensaios C1 a C4 ao longo do tempo de ensaio do EB1

Como se pode verificar, os resultados obtidos para as concentrações mais baixas apresentam um comportamento oscilatório desde o início do tempo de ensaio, traduzindo-se em aumentos e decréscimos de CTD ao longo dos 10 dias de

incubação. Estas variações foram provocadas não só pela contribuição do CID mas também pelo facto de as baixas concentrações de carbono poderem ter induzido uma morte precoce de microrganismos das lamas, levando à libertação de carbono para o meio. Além disso, o erro das medições de carbono nesta gama de concentrações é significativamente maior.

Por sua vez, as concentrações mais elevadas apresentaram uma descida inicial, mais acentuada no ensaio C4, atingindo um mínimo de 13,3 mg/L após o 3º dia de ensaio e posterior entrada em respiração endógena (comportamento oscilatório), enquanto no ensaio C3, após atingido um mínimo de 10,8 mg/L de CTD no 2º dia de ensaio inicia-se o comportamento oscilatório já descrito pelas concentrações inferiores (C1 e C2).

Em relação ao comportamento do COD ao longo do tempo de ensaio, verificou-se que este foi idêntico ao do CTD. O comportamento inicial das concentrações mais baixas diferiu do verificado nas concentrações mais elevadas, existindo um aumento dos valores de COD para os ensaios C1 e C2 e um decréscimo para os C3 e C4, pelos motivos anteriormente expostos. Uma vez que para os ensaios C1 e C2 foram obtidos valores iniciais de COD (a nível de substrato) de, respectivamente, 0,58 mg/L e 0,69 mg/L, inferiores aos esperados após a adição de AN, é possível afirmar que a quantidade de substrato presente quer no ensaio C1, quer no ensaio C2, não era suficiente para as funções vitais dos microrganismos, levando a comportamentos destes ensaios idênticos aos do ensaio testemunha.

Esta constatação é consubstanciada pela observação dos SST (biomassa) (Figura 4.3), onde é possível distinguir uma diminuição da biomassa no 1º dia de ensaio e, no caso da concentração C2, um aumento de biomassa do tempo 1 ao tempo 3 potenciado pela degradação de substrato e consequente diminuição de COD. No caso do ensaio C1 a biomassa sofreu um decréscimo continuado ao longo de todo o

tempo de ensaio, sendo que mesmo quando se verificou uma diminuição de COD do tempo 6 para o tempo 7, este deverá ser atribuído às incertezas inerentes ao método analítico.

Pelo contrário, nas concentrações C3 e C4, que apresentavam inicialmente 9,40 mg/L e 26,9 mg/L a nível de substrato, foi possível observar um decréscimo inicial de COD, sendo mais acentuado na concentração C4. Ao longo do tempo de ensaio o COD presente nos ensaios C3 e C4 sofreu um decréscimo até ao tempo 2 e 3, respectivamente, atingindo mínimos de 6,95 mg/L para C3 e de 10,2 mg/L para C4, evidenciando uma degradação da quantidade inicial de carbono existente no meio. A partir destes tempos de ensaio foi notório um comportamento oscilatório, explicado novamente pela limitada concentração de substrato disponível, entrada dos microrganismos em respiração endógena e erros inerentes ao método.

Também nestas concentrações o comportamento da biomassa acompanhou o comportamento do substrato, sendo que a inicial diminuição acentuada de COD do ensaio C4 se traduziu num aumento também acentuado de biomassa, evidenciando a presença de condições adequadas ao desenvolvimento microbiano. Após o tempo 3, o COD presente no ensaio C4 atingiu valores mínimos, levando à entrada em respiração endógena e consequente diminuição da biomassa até ao final do ensaio. Relativamente à biomassa presente no meio do ensaio C3, esta apresentou uma diminuição inicial, resultante de uma habituação ao meio, sendo seguida de um comportamento oscilatório devido aos baixos valores de COD atingidos ao fim do 2º dia de ensaio.

4.1.2 Remoção de COD

Relativamente à remoção de COD em cada ensaio do EB1 foram obtidos os resultados apresentados na Figura 4.4.

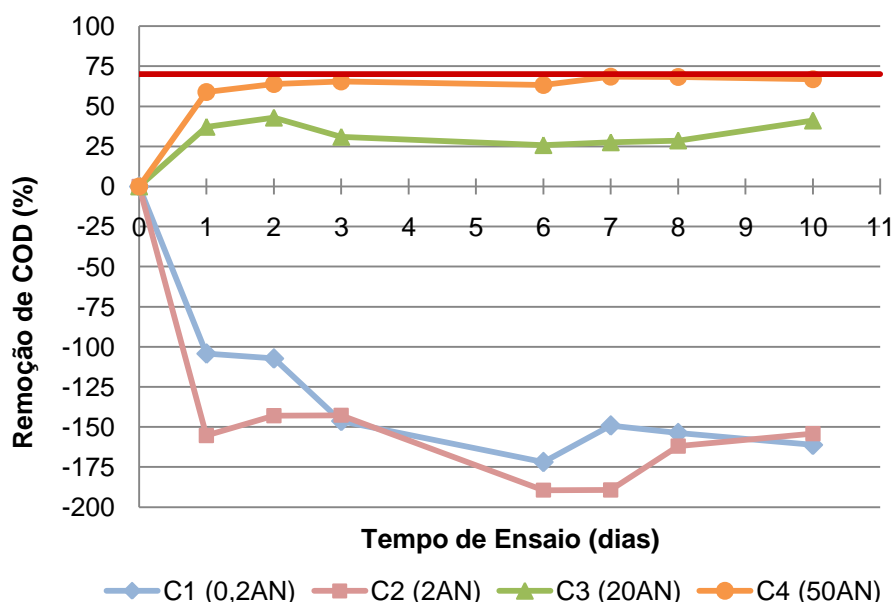


Figura 4.4. Remoção de COD para os ensaios C1 a C4 ao longo do tempo de ensaio do EB1

A análise dos resultados obtidos para a remoção de COD (Figura 4.4) permite verificar que apenas ocorreram remoções positivas nas concentrações mais elevadas (C3 e C4), sendo que no caso das concentrações mais baixas (C1 e C2) os valores obtidos não são indicativos de uma remoção deste parâmetro.

Numa primeira abordagem, com a avaliação dos valores de COD presentes na Figura 4.1, e em especial do aumento inicial de COD nos ensaios C1 e C2, é possível admitir uma remoção negativa, uma vez que nestas concentrações não existe remoção de COD, mas sim aumento da sua concentração no meio. Apenas no tempo 7, para o ensaio C1, e nos tempos 2 e 8, para o ensaio C2, é possível identificar uma remoção de COD, no entanto ainda negativa. Tal, deve-se ao facto de que embora exista uma diminuição do COD nestes tempos de ensaio (remoção), o valor encontrado foi mais elevado que o valor inicial (tempo 0), pelos motivos

referidos anteriormente, correspondendo assim a valores de remoção ainda negativos.

Uma vez que a concentração de substrato no meio, em cada um destes ensaios (C1 e C2) era bastante limitada, a morte de alguns microrganismos e a entrada em respiração endógena com libertação de carbono para a fase solúvel, podem explicar, em grande parte, o comportamento negativo da remoção de COD.

Em relação à remoção de COD verificada nas concentrações mais elevadas (C3 e C4), apenas o ensaio C4 atingiu valores próximos de 70% de remoção (neste caso 66% de remoção de COD) em menos de 14 dias, evidenciando a biodegradabilidade da concentração testada ao final de 3 dias. Para esta concentração, a remoção de COD foi crescente até ao 3º dia de ensaio, atingindo os 66% de remoção, sendo que no 6º dia de ensaio a remoção de COD diminui, seguindo-se um comportamento induzido pela respiração endógena. É de notar que, embora no tempo 7 sejam atingidos 69% de remoção, este valor não é considerável, uma vez que após o 3º dia de ensaio os microrganismos entraram em respiração endógena, não sendo os valores de COD verificados atribuíveis ao composto em estudo.

No ensaio C3, a remoção de COD atingiu o máximo ao 2º dia de ensaio, correspondente a 43% de remoção. Após este dia, como já foi evidenciado na Figura 4.2, os microrganismos presentes entraram em respiração endógena, sendo notório na Figura 4.4 um decréscimo da remoção de COD dos tempos 2 a 6, correspondendo ao aumento de COD (morte de microrganismos), seguido de um aumento desta remoção, correspondente à diminuição de COD (usado pelos microrganismos restantes para as suas funções vitais). Embora esta concentração não atinja o limiar da remoção de 70%, isso não deve ser indicativo de não biodegradabilidade, uma vez que todo o processo biológico foi afectado pela

escassez de substrato, sendo de supor que o carbono remanescente não dizia respeito ao composto em estudo (AN) mas sim à morte e decomposição dos microrganismos.

Para os ensaios C3 e C4 foi ainda calculada a taxa de remoção de COD para o intervalo de tempo considerado, tendo-se dividido o seu valor pela concentração média de biomassa existente nesse mesmo intervalo de tempo, resultando as taxas de remoção parciais de COD apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Dados relativos à taxa de remoção parcial de COD para os ensaios C3 e C4 para o primeiro dia de ensaio

| Ensaio | Taxa de Remoção Parcial de COD (mgC/d.mgSST) |
|--------|--|
| C3 | 0,008 |
| C4 | 0,032 |

A taxa de remoção parcial de COD verificada no ensaio C3 foi inferior à verificada em C4 no período de tempo em que ocorreu remoção exponencial de COD (1º dia de ensaio). A ausência de uma taxa de remoção global, com validade estatística, prende-se com o facto de existirem taxas de remoção diárias bastante díspares, consideravelmente mais acentuadas no 1º dia de ensaio (sendo estes os valores indicados na Tabela 4.1), limitando as taxas de remoção seguintes devido à reduzida relação COD/SST.

4.2 Ensaio EB2

4.2.1 Evolução do CTD, COD e Biomassa

Uma vez analisados os resultados obtidos com o EB1, indicativos de uma degradação rápida das concentrações em estudo, no EB2 foram repetidos os ensaios de EB1, com idênticas concentrações teóricas de AN, mas com uma duração de apenas dois dias e uma maior frequência de amostragem (resultados apresentados nas Tabelas I.3 e I.4 em anexo). Nos ensaios C5 e C6, réplicas de C1 e C2, foi realizada uma amostragem de 3 vezes por dia, enquanto nos ensaios C7 e C8, réplicas de C3 e C4, foram efectuadas recolhas diárias de amostras. As Figuras 4.5 e 4.6 ilustram a variação do CTD e do COD nestes ensaios e a Figura 4.7 apresenta a variação da biomassa, expressa em SST, nos mesmos ensaios.

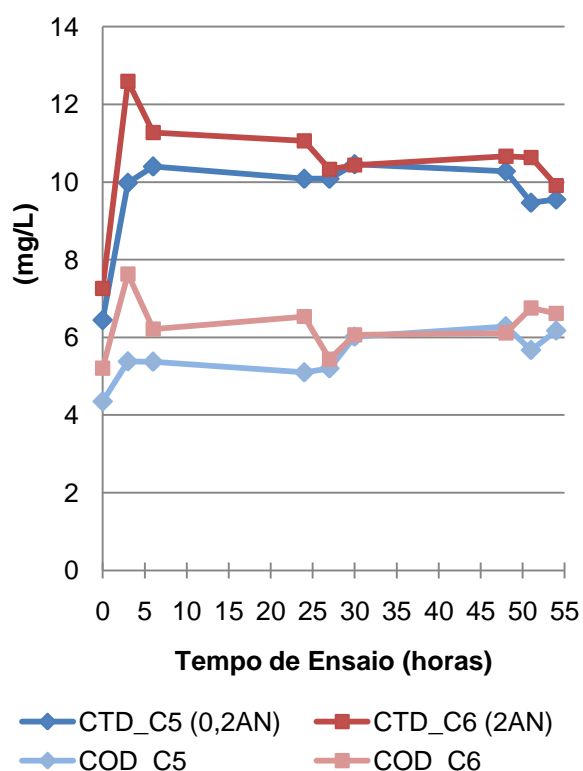


Figura 4.5. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C5 e C6 ao longo do tempo de ensaio do EB2

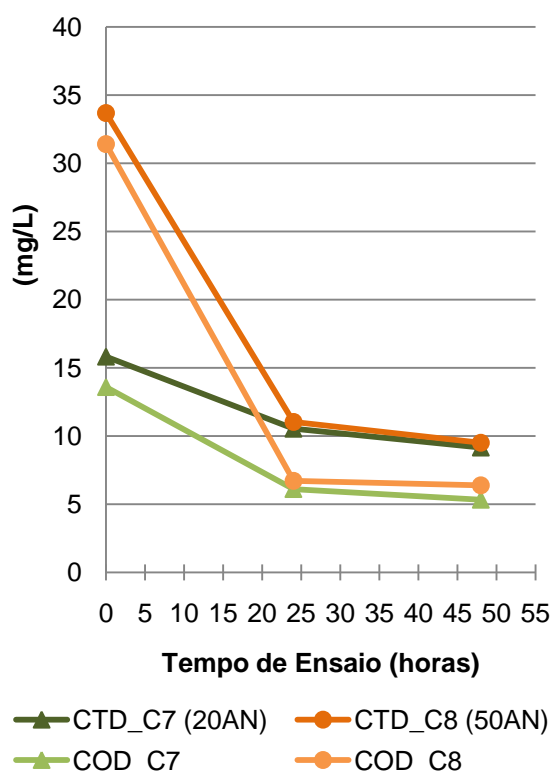


Figura 4.6. Evolução do CTD e do COD para os ensaios C7 e C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2

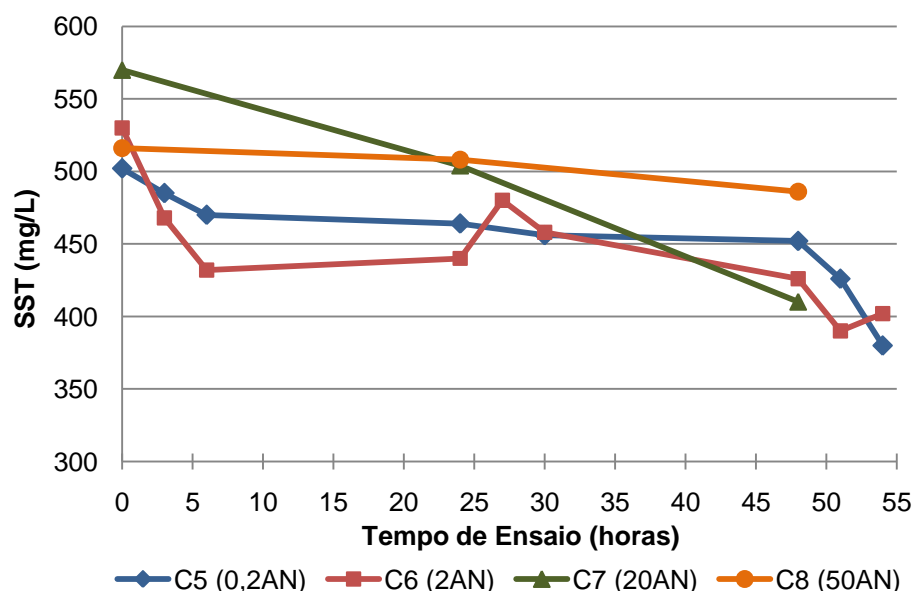


Figura 4.7. Evolução dos SST para os ensaios C5 a C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2

O comportamento do CTD neste ensaio foi idêntico ao encontrado no ensaio anterior (EB1), embora neste ensaio já tenha existido uma diferença menor entre as concentrações do composto teóricas e medidas inicialmente no meio. Deste modo, nas concentrações mais baixas, C5 e C6, destaca-se uma subida inicial deste parâmetro, atingindo um máximo de 10,4 mg/L às 6 horas de ensaio para o ensaio C5 e um máximo de 12,6 mg/L às 3 horas para o ensaio C6. Após a subida inicial provocada em grande parte pela entrada das lamas em respiração endógena, segue-se um comportamento variável, sendo mantido até ao final do ensaio para ambos os ensaios.

Pelo contrário, as concentrações mais elevadas, C7 e C8, apresentaram um decréscimo progressivo deste parâmetro, inicialmente mais acentuado para o ensaio C8, que se manteve até ao final do ensaio, atingindo valores mínimos de 9,15 mg/L para C7 e 9,50 mg/L para C8 no último tempo de ensaio.

A evolução do COD ao longo do tempo de ensaio foi similar à descrita para o CTD. Uma vez que nos ensaios C5 e C6 as concentrações iniciais de COD a nível de

substrato eram, respectivamente, 0,13 mg/L e 0,99 mg/L, é possível afirmar que estas não constituíam substrato suficiente para a manutenção dos microrganismos presentes, o que conduziu primeiramente à morte de alguns deles e libertação de COD para o meio (subida inicial de COD), seguida de crescimento moderado e muito limitado no tempo de biomassa e morte subsequente (Figura 4.7).

Relativamente às concentrações mais elevadas de AN (ensaios C7 e C8) verificou-se uma descida acentuada de COD ao fim de 48 horas, passando de 13,6 mg/L para 5,31 mg/L no ensaio C7 e de 31,4 mg/L para 6,37 mg/L no ensaio C8, evidenciando a facilidade de decomposição do substrato inicial (AN). Apesar disso, não se verificaram variações substanciais de concentração de biomassa nestes ensaios (Figura 4.7).

4.2.2 Remoção de COD

A Figura 4.8 apresenta a remoção de COD verificada nos ensaios C5 a C8.

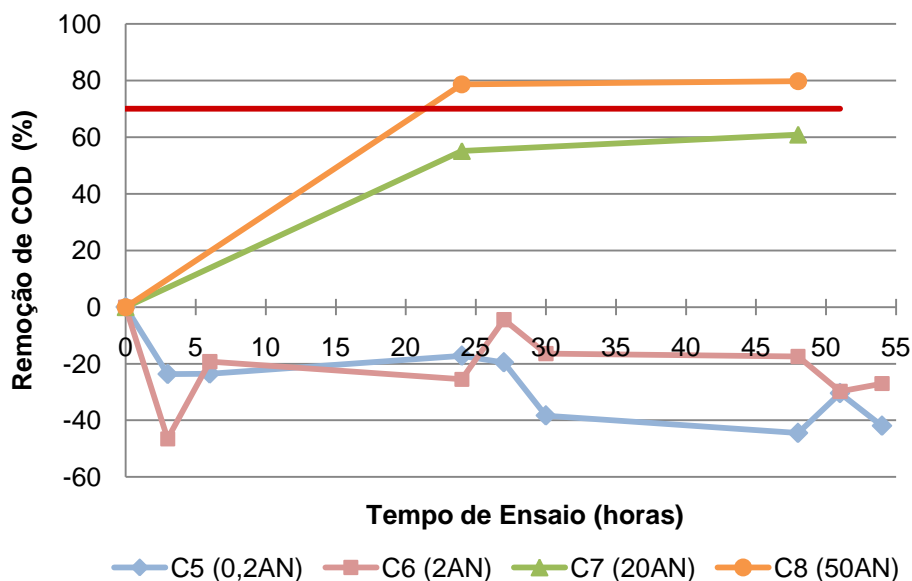


Figura 4.8. Remoção de COD para os ensaios C5 a C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2

Conforme referido anteriormente, nos ensaios C5 e C6 ocorreu um aumento inicial de COD seguido de um comportamento oscilatório (respiração endógena), o que se traduz na Figura 4.8 em remoções iniciais negativas, seguidas de aumentos e decréscimos (embora sempre negativos) na remoção deste parâmetro. Este comportamento negativo é ainda destacado pelo facto dos valores iniciais de COD (4,35 mg/L para C5 e 5,21 mg/L para C6) serem mais baixos que os valores finais deste parâmetro (6,17 mg/L para C5 e 6,61 mg/L para C6). Estas variações aparentemente aleatórias podem ser explicadas pelos motivos apresentados anteriormente para os ensaios C1 e C2.

Os ensaios com as concentrações de AN mais elevadas (C7 e C8) apresentaram remoções de COD positivas, resultado de uma degradação constante do carbono inicial. Nestes ensaios é de destacar que após 48 horas de ensaio, em ambos se atingiram patamares de remoção de COD próximos dos 70%, sendo estes de 61% no ensaio C7 e de 80% no ensaio C8, indicativos de uma biodegradação relativamente rápida das concentrações testadas.

Para os ensaios em que se registaram remoções de COD positivas, C7 e C8, foram calculadas as taxas de remoção de COD para os intervalos de tempo considerados, tendo-se dividido o seu valor pela concentração média de biomassa existente nesse mesmo intervalo de tempo, resultando as taxas de remoção parciais de COD apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Dados relativos à taxa de remoção parcial de COD para os ensaios C7 e C8, para o primeiro dia de ensaio

| Ensaio | Taxa de Remoção Parcial de COD (mgC/d.mgSST) |
|---------------|---|
| C7 | 0,014 |
| C8 | 0,048 |

Mais uma vez a taxa de remoção parcial de COD para o ensaio com maior concentração de AN (C8) foi superior à verificada para o ensaio de menor concentração (C7), sendo que a taxa de remoção diária foi de 0,014 mgC/d.mgSST para C7 e de 0,048 mgC/d.mgSST para C8 no primeiro dia de incubação. A ausência de uma taxa de remoção global, com validade estatística, baseia-se mais uma vez na disparidade de valores verificada nas taxas de remoção diárias, sendo que após o primeiro dia de incubação foram atingidos valores de COD/SST muito reduzidos, limitando assim as taxas de remoção seguintes.

Comparando os resultados obtidos em EB1 com os resultados de EB2, é possível verificar que em ambos se observou uma remoção acentuada ao fim do 2º dia para as concentrações mais elevadas, tendo sido atingidos patamares de remoção próximos do valor considerado como característico de biodegradabilidade (70%).

4.3 Ensaios EB3

4.3.1 *Evolução do CTD, COD e Biomassa*

Neste grupo de ensaios foi testada a biodegradabilidade de misturas de AN e DMA em cinco combinações de diferentes concentrações, em que:

M1 = 2,0 mg/L AN + 15 mg/L DMA

M2 = 2,0 mg/L AN + 30 mg/L DMA

M3 = 20 mg/L AN + 7,5 mg/L DMA

M4 = 50 mg/L AN + 15 mg/L DMA

M5 = 50 mg/L AN + 30 mg/L DMA, cujos resultados são apresentados nas Tabelas I.5, I.6 e I.7 em anexo. A Figura 4.9 apresenta a variação do CTD e do COD para cada ensaio efectuado, sendo que na Figura 4.10 se encontra a variação dos respectivos SST.

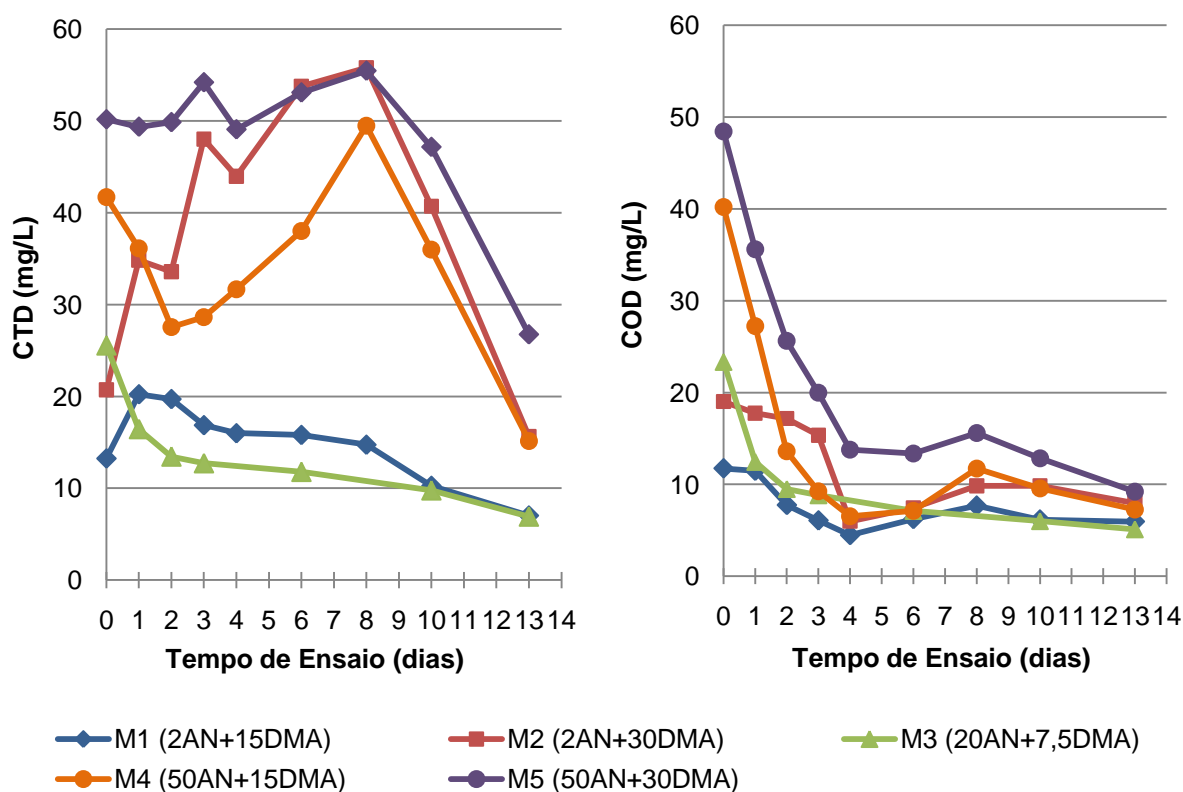


Figura 4.9. Evolução do CTD e do COD para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3

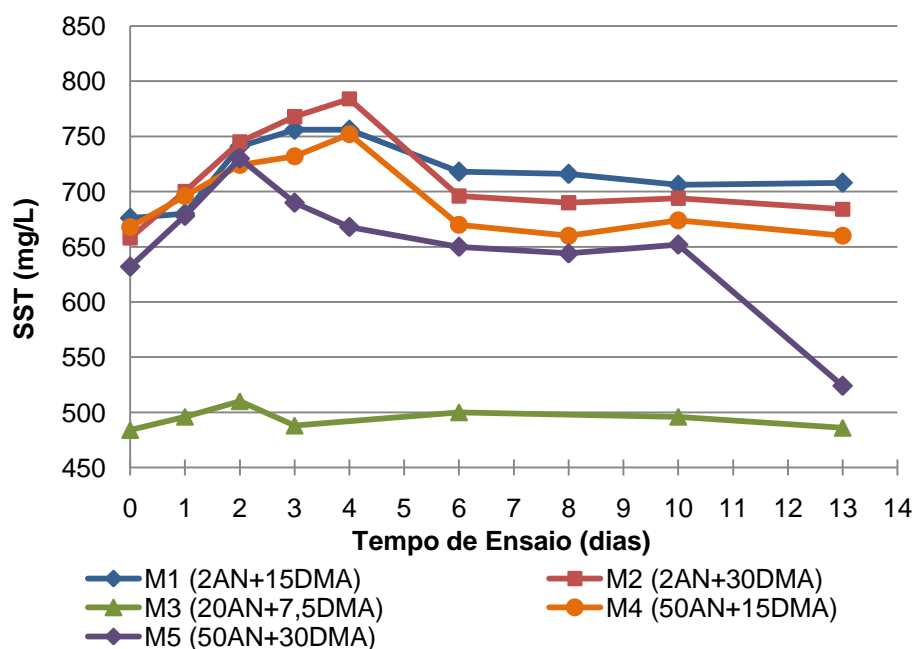


Figura 4.10. Evolução dos SST para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3

O comportamento do CTD nestes ensaios foi bastante influenciado pelos valores de CID, uma vez que neles se encontraram os valores mais elevados daquele

parâmetro. Estes valores elevados poderão ter sido originados por uma acumulação de CO₂ no meio, resultante da respiração dos microrganismos, o que influenciou os resultados da fracção de CID. Devido a este comportamento aleatório das concentrações de CTD, optou-se por analisar apenas a evolução do COD ao longo do tempo de ensaio.

Como se pode verificar (Figura 4.9), as menores concentrações de COD foram registadas em quase todos os ensaios até ao 4º dia de incubação. Os valores mínimos de COD atingidos foram de 4,47 mg/L para M1, 5,99 mg/L para M2 e 6,52 mg/L para M4. No ensaio M5 registou-se ainda um ligeiro decréscimo ao 6º dia, embora muito pouco significativo, sendo de 13,4 mg/L a menor concentração de COD atingida. Após atingido o mínimo de COD, os microrganismos entraram em respiração endógena, evidenciada por aumentos de COD até ao tempo 8 em alguns ensaios, seguidos de decréscimos até ao final do ensaio.

Quanto ao ensaio M3, em que foi utilizada uma concentração intermédia quer de AN quer de DMA, este apresentou um comportamento diferente do esperado quando comparado com os restantes, uma vez que apresentou degradação progressiva de COD até ao 13º dia de ensaio tendo, no entanto, atingido um valor mínimo deste parâmetro idêntico ao obtido no ensaio M4. A diferença entre estes dois ensaios reside na quantidade de inóculo utilizado em cada ensaio. Com efeito, o ensaio M3 decorreu em conjunto com os ensaios de EB5, tendo sido utilizada uma quantidade de lamas de cerca de 500 mgSST/L, enquanto no ensaio M4 se partiu de cerca de 700 mgSST/L. Este facto pode ter influenciado a velocidade de degradação de COD, tornando-a mais lenta.

Relativamente à evolução da biomassa, nos ensaios M1 e M2 (Figura 4.10) a degradação de COD levou a um aumento geral da biomassa, sendo que a partir do

4º dia até ao final do ensaio existe um decréscimo da biomassa. Já nas concentrações mais elevadas é notório um aumento da biomassa com a diminuição do COD até ao tempo 4 no ensaio M4 e até ao tempo 2 para o ensaio M5. No caso do ensaio M3, a variação da biomassa foi pouco significativa, tendo a sua concentração apresentado um comportamento relativamente estável quando comparado com o dos restantes ensaios. Embora os ensaios M1, M2, M4 e M5 tenham sido iniciados com uma massa de lamas superior à do ensaio M3, a massa de lamas utilizada neste ensaio ainda se encontrava no intervalo recomendado pelo método. O efeito da menor concentração de lamas não se fez sentir ao nível da degradação do substrato uma vez no ensaio M3 a diminuição mais acentuada de COD ocorreu até ao 4º dia, como nos restantes ensaios.

4.3.2 Remoção de COD

Para avaliar a remoção dos compostos orgânicos AN e DMA foi calculada a remoção de COD em cada ensaio efectuado (Figura 4.11).

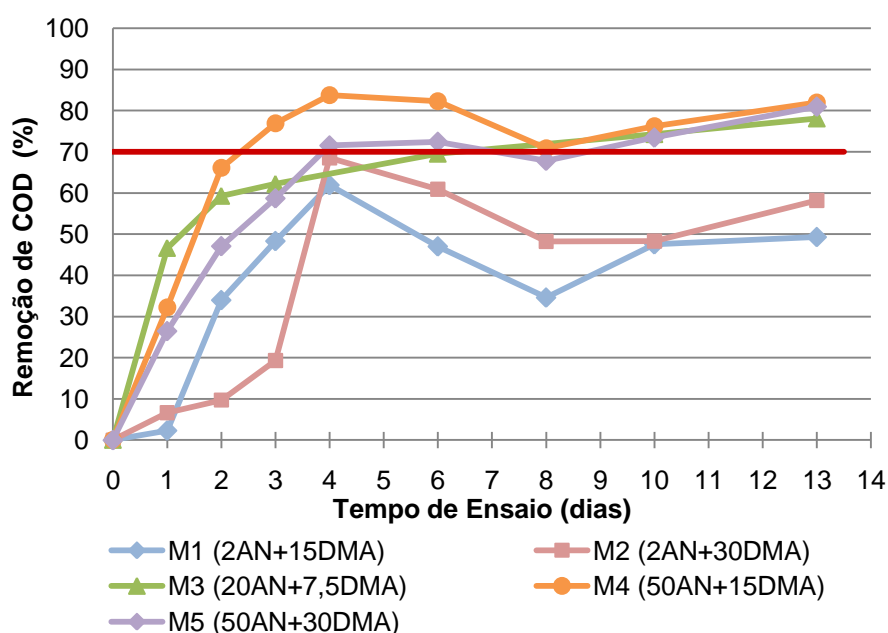


Figura 4.11. Remoção de COD para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3

Como se pode verificar, ocorreu uma degradação continuada em alguns ensaios até ao 4º dia de ensaio. Esta degradação encontra-se bem delineada nos ensaios M4 e M5, em que o patamar dos 70% de remoção de COD foi ultrapassado nos 3º e 4º dias de incubação, respectivamente, atingindo 77% (M4) e 72% (M5) de remoção de COD. No ensaio M3, pelos motivos já apresentados, a remoção de 70% foi atingida mais tarde, embora tenha sido verificada ao fim do 6º dia.

Comparando os ensaios M1 e M2, ambos com a mesma concentração de AN (2 mg/L) e diferentes concentrações de DMA (15 mg/L em M1 e 30 mg/L em M2), verificou-se uma biodegradação inicial menos rápida no ensaio com maior concentração de DMA. No entanto, após a adaptação inicial a remoção de COD atingiu 69% neste ensaio, enquanto que no ensaio M1 não foi além de 62%.

As diferenças registadas nas percentagens de remoção estão relacionadas com o facto de ao fim de 4 dias existir uma quantidade de COD residual idêntica em todos os ensaios e que se verificou ser limitante para o crescimento dos microrganismos. Na Tabela 4.3 encontram-se as taxas de remoção de COD para os intervalos de tempo considerados, divididas pela concentração média de biomassa existente nesse mesmo intervalo de tempo, para os ensaios M1 a M5.

Tabela 4.3. Dados relativos à taxa de remoção global de COD para os ensaios M1 a M5

| Ensaio | Intervalo de Tempo (dias) | Taxa de Remoção Global de COD (mgC/d.mgSST) | R ² |
|--------|---------------------------|---|--------------------|
| M1 | 0 - 4 | 0,003 | 0,95** |
| M2 | 0 - 3 | 0,002 | 0,96* |
| M3 | 0 - 2 | 0,014 | 0,90 ^{ns} |
| M4 | 0 - 3 | 0,015 | 0,96* |
| M5 | 0 - 4 | 0,013 | 0,97** |

* p < 0,05; ** p < 0,01; ns= não significativa

Da análise da Tabela 4.3 é possível verificar que em ensaios cuja concentração de AN foi mantida e a de DMA aumentada, como é o caso de M1 e M2, existiu uma diminuição da taxa de remoção global de COD. Tal também é visível nos ensaios M4 e M5 em que existiu um aumento da concentração de DMA em M5 e, no entanto, o substrato deste ensaio foi degradado a uma taxa inferior à de M4.

A proximidade ou ultrapassagem do patamar dos 70% em apenas 4 dias é indicativo da fácil biodegradabilidade das concentrações em estudo nestes ensaios, uma vez que embora tenha sido adicionado um composto (DMA) cuja biodegradabilidade ainda não tinha sido testada (ao contrário da biodegradabilidade do AN já testada nos ensaios EB1 e EB2), os microrganismos adaptaram-se rapidamente à sua presença, tendo promovido a degradação do carbono adicional. Esta degradação efectuada pelos microrganismos ocorreu devido à síntese celular, evidenciada pelo aumento dos valores de SST, demonstrando existirem condições para o crescimento microbiano.

Esta análise é complementada pela avaliação da taxa de remoção de COD diária, para cada grupo de ensaios (EB2 e EB3) (Figuras 4.12 e 4.13).

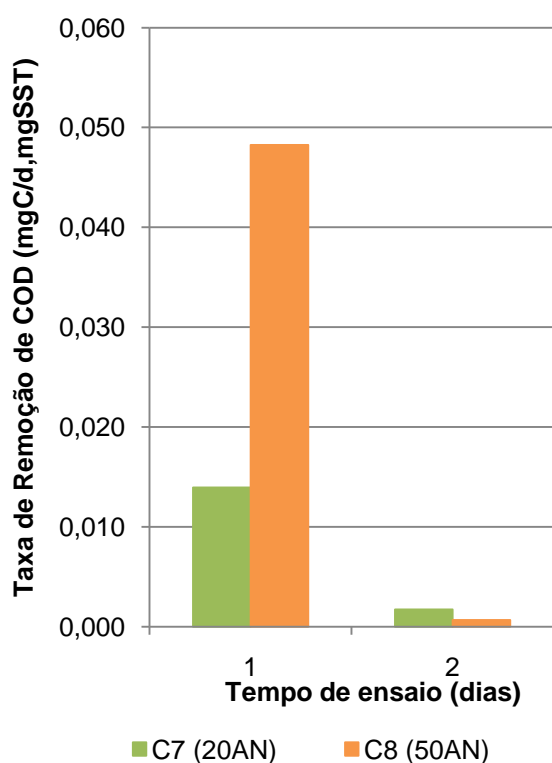


Figura 4.12. Evolução da taxa de remoção diária de COD para os ensaios C7 e C8 ao longo do tempo de ensaio do EB2

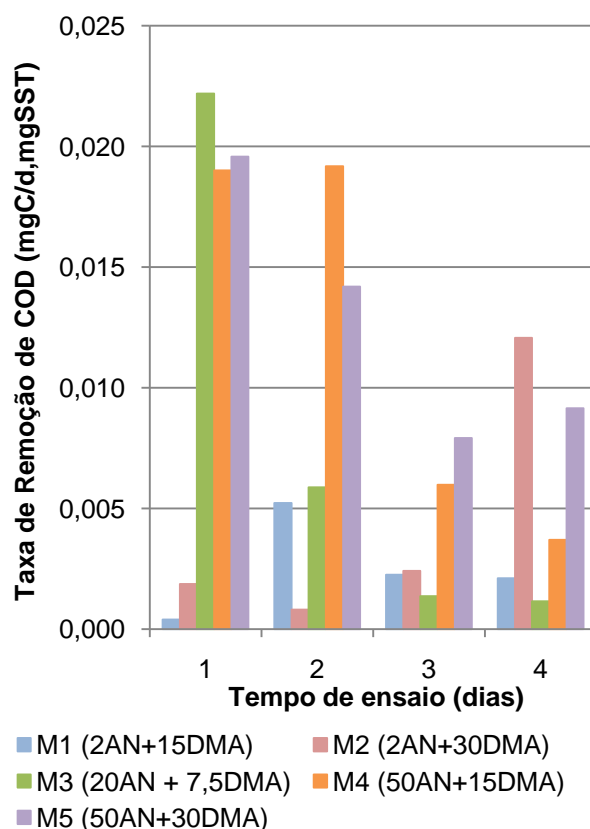


Figura 4.13. Evolução da taxa de remoção diária de COD para os ensaios M1 a M5 ao longo do tempo de ensaio do EB3

É de notar que, comparativamente com os ensaios EB2, em que apenas foi testada a influência do AN, os ensaios EB3 evidenciaram uma contribuição (embora pequena) do composto DMA para uma degradação não tão rápida quanto a verificada no EB2.

No EB2, a concentração mais elevada de AN, C8 (50 mg/L de AN), demonstra uma remoção de COD perto dos 70% ao final de 48 horas, apresentando uma taxa de remoção parcial de COD de 0,048 mgC/d.mgSST, enquanto as concentrações M4 (50 mg/L de AN e 15 mg/L de DMA) e M5 (50 mg/L de AN e 30 mg/L de DMA) demonstram uma remoção próxima de 70% ao final de 4 dias de ensaio, com taxas de remoção globais de COD de 0,015 mgC/d.mgSST e de 0,013 mgC/d.mgSST, respectivamente. A rapidez verificada na degradação de ensaios apenas com AN é justificada através da elevada taxa de remoção diária inicial, em que no primeiro dia

de incubação C8 atinge a taxa de remoção máxima (0,048 mgC/d.mgSST), enquanto os ensaios M4 e M5 apresentam apenas taxas de remoção de aproximadamente 0,019 mgC/d.mgSST. É também visível que o aumento da concentração de AN entre M1 e M4, mantendo a concentração de DMA, favoreceu a biodegradação do substrato presente em M4, existindo um aumento da taxa de remoção global de M1 para M4.

Em relação à concentração de 20 mg/L AN, os ensaios C7 e M3 apresentam idênticas taxas de remoção (0,014 mgC/d.mgSST), embora na análise das taxas de remoção diárias exista uma discrepância inicial, sendo que o ensaio M3 apresenta uma taxa de remoção no primeiro dia de incubação (0,022 mgC/d.mgSST) superior à verificada em C7 (0,014 mgC/d.mgSST), resultado da presença de maior concentração de substrato.

A presença de DMA não teve uma contribuição negativa para a biodegradabilidade em estudo, uma vez que ao final de 4 dias, distantes dos 14 dias indicativos como limiar pelo método, são atingidos valores de 84% e de 72% de remoção de COD para M4 e M5, respectivamente, e de 70% para M3 ao final de 6 dias de incubação.

4.4 Ensaios EB4

4.4.1 *Evolução do CTD, COD e Biomassa*

Com a realização do EB4 pretendeu-se estudar a biodegradabilidade conjunta dos compostos AN e DMAC, tendo sido ensaiadas as seguintes misturas:

M6 = 2 mg/L AN + 25 mg/L DMAC

M7 = 20 mg/L AN + 1000 mg/L DMAC

M8 = 50 mg/L AN + 3000 mg/L DMAC

As Figuras 4.14 e 4.15 representam a evolução do CTD e do COD ao longo do tempo de ensaio, sendo os correspondentes SST representados na Figura 4.16. Os resultados obtidos encontram-se na Tabelas I.8 e I.9 em anexo.

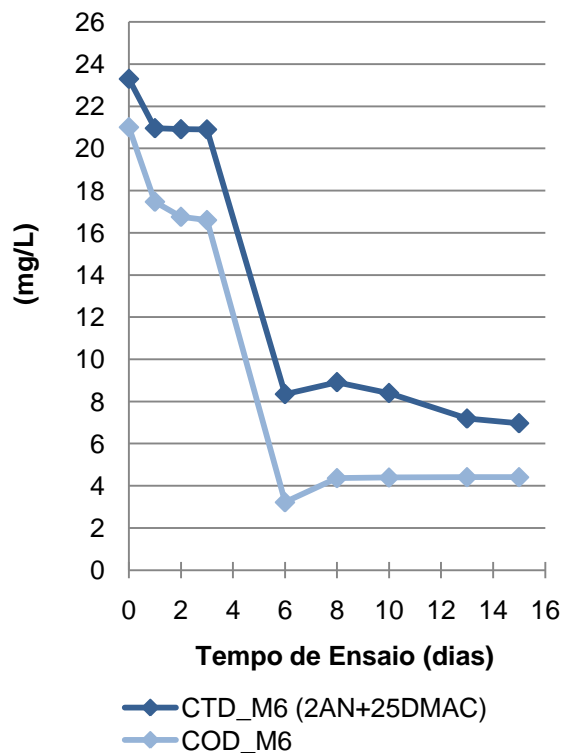


Figura 4.14. Evolução do CTD e do COD para o ensaio M6 ao longo do tempo de ensaio do EB4

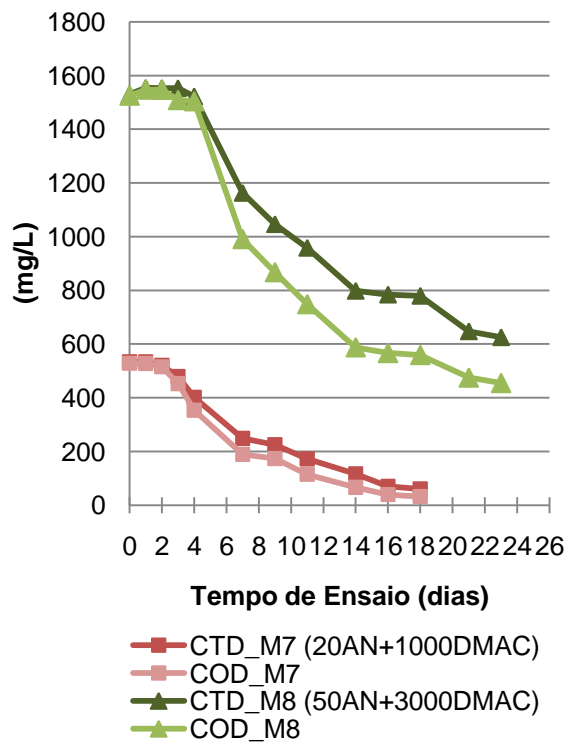


Figura 4.15. Evolução do CTD e do COD para os ensaios M7 e M8 ao longo do tempo de ensaio do EB4

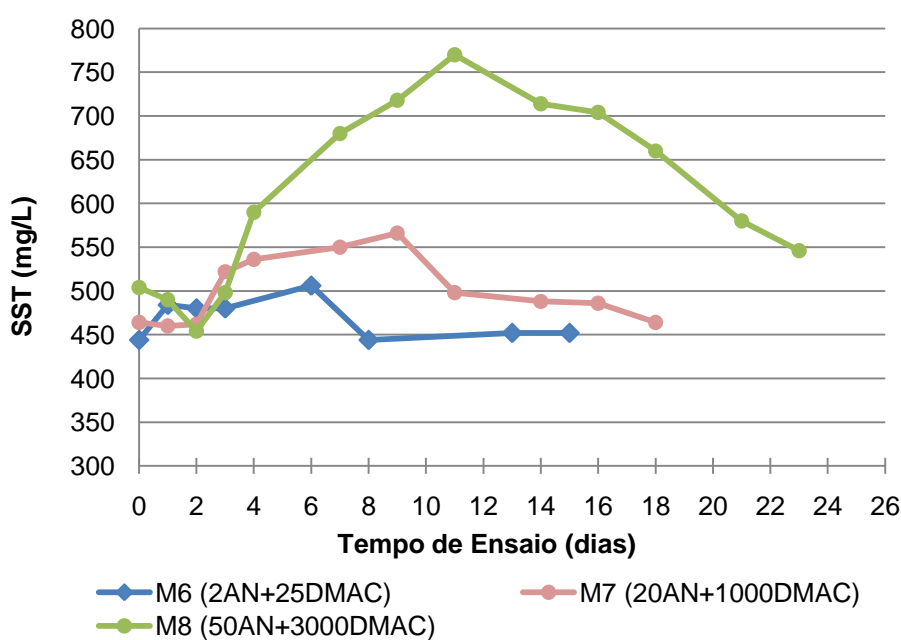


Figura 4.16. Evolução dos SST para os ensaios M6, M7 e M8 ao longo do tempo de ensaio do EB4

Nestes ensaios do EB4 a contribuição do CID para o CTD foi quase nula, sendo os valores de CTD semelhantes aos de COD, diferindo apenas em poucas unidades.

Em todos os ensaios se verificou um período de adaptação inicial em que não ocorreu remoção de COD ou foi pouco significativa (até ao 4º dia de incubação), após o qual se verificou uma diminuição acentuada da concentração daquele parâmetro. A diminuição de CTD e de COD foi muito acentuada no ensaio M6 entre os dias 3 e 6, após o que estabilizou. Nos ensaios M7 e M8, após o tempo 3 manteve-se até ao final do tempo de incubação, visto os valores mínimos de COD residual serem ainda elevados (453 mg/L e 1509 mg/L, respectivamente). No ensaio M6, uma vez atingidos 3,22 mg/L no 6º dia de ensaio, os microrganismos entraram em respiração endógena, uma vez que a concentração de substrato já não garantia as suas funções vitais.

O comportamento dos SST ao longo do tempo acompanhou a transformação do COD em biomassa microbiana. No ensaio M6, com menores concentrações de ambas as substâncias testadas, a biomassa aumentou até ao 6º dia, enquanto houve carbono no meio em quantidade adequada, após o que entrou em declínio. Nos ensaios M7 e M8 confirmou-se a existência de uma fase inicial de aclimação dos microrganismos, por vezes com perda de biomassa, após o que se verificou um crescimento acentuado, enquanto a quantidade de carbono disponível era elevada, registando-se posteriormente um abrandamento do crescimento e declínio.

4.4.2 Remoção de COD

Na Figura 4.17 encontra-se representada a remoção de COD, nos ensaios M6, M7 e M8.

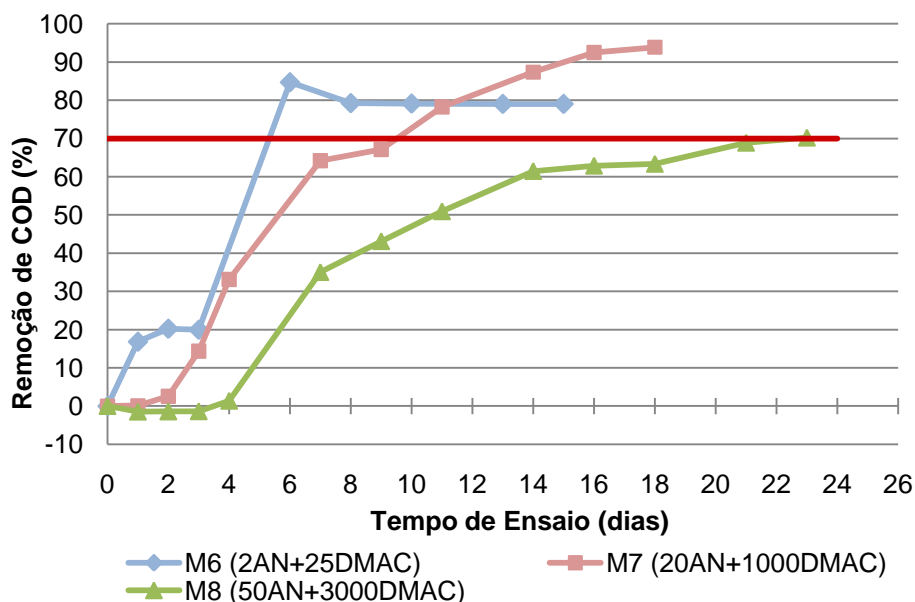


Figura 4.17. Remoção de COD para os ensaios M6, M7 e M8 ao longo do tempo de ensaio do EB4

Como se pode verificar em todos os ensaios se atingiu o patamar dos 70% de remoção de COD, sendo este atingido mais rapidamente nos meios com menores concentrações de carbono, como era esperado. Assim, todos os ensaios apresentaram uma remoção inicial de COD, mais marcada em M6 e M7, uma vez que no ensaio M8 a remoção inicial foi negativa, pois como referido anteriormente houve um período de adaptação inicial dos microrganismos que se traduziu num crescimento inicial de COD, devido à morte de alguma biomassa.

No ensaio M6 atingiu-se uma remoção máxima de COD de 85% no 6º dia de ensaio devido às baixas concentrações de AN e de DMAC presentes.

No ensaio M7 com menor tempo de aclimação, a remoção máxima de COD ocorreu ao fim de 18 dias (94%), tendo o patamar dos 70% sido ultrapassado ao 11º dia de ensaio com uma remoção de 78%.

Por fim, no ensaio M8, para além das remoções iniciais negativas, verificou-se que a remoção de 70% só foi atingida ao fim de 23 dias de incubação.

Desta forma, nos ensaios M7 e M8 os 70% de remoção de COD só foram atingidos aos 11 e 23 dias, respectivamente, ocorrendo um período inicial de aclimação, sendo possível afirmar que as misturas dos dois compostos nestas concentrações apresentam alguma dificuldade de biodegradação.

Na Tabela 4.4 encontram-se as taxas de remoção globais de COD para os intervalos de tempo considerados, divididas pela concentração média de biomassa existente nesse mesmo intervalo de tempo, para os ensaios M6, M7 e M8.

Tabela 4.4. Dados relativos à taxa de remoção global de COD para os ensaios M6, M7 e M8

| Ensaio | Intervalo de Tempo (dias) | Taxa de Remoção Global de COD (mgC/d.mgSST) | R ² |
|-----------|---------------------------|---|----------------|
| M6 | 0 - 6 | 0,006 | 0,91* |
| M7 | 1 - 7 | 0,119 | 0,98** |
| M8 | 2 - 14 | 0,140 | 0,95** |

* p < 0,05; ** p < 0,01

As taxas de remoção calculadas para o grupo de ensaios EB4 evidenciam um aumento de velocidade de degradação com o aumento de concentração de carbono sob a forma de AN+DMAC, significando que embora aumente a concentração de DMAC de M6 para M8, os microrganismos degradaram o carbono presente na forma AN+DMAC de forma célere.

As taxas de remoção diárias para o ensaio M6 são apresentadas de seguida, na Figura 4.19.

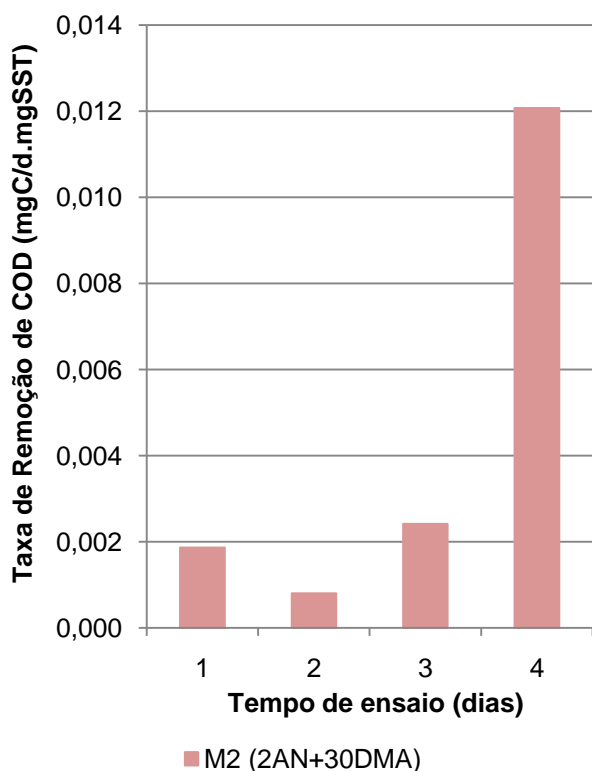


Figura 4.18. Evolução da taxa de remoção diária de COD para o ensaio M2 ao longo do tempo de ensaio do EB3

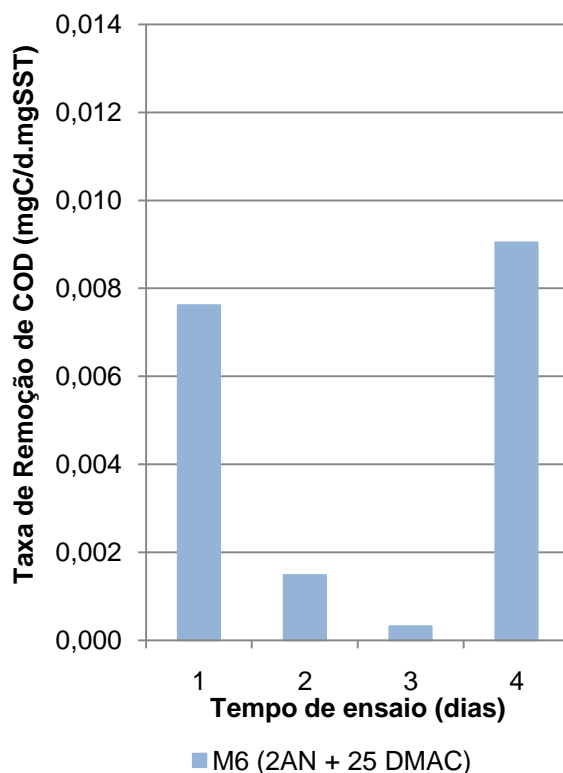


Figura 4.19. Evolução da taxa de remoção diária de COD para o ensaio M6 ao longo do tempo de ensaio do EB4

Comparando estes ensaios com os do EB3, em que foi testada a influência da mistura de AN e DMA, é possível destacar que apesar de a concentração de substrato em M6 ser mais baixa que a verificada em M2 (15,2 mg/L para M6 e 17,4 mg/L para M2), a taxa de remoção global para aquele ensaio (0,006 mgC/d.mgSST) foi superior à verificada no ensaio M2 (0,002 mgC/d.mgSST), evidenciando uma degradação mais acentuada de carbono na forma AN+DMAC que na forma AN+DMA. Esta diferença encontra-se principalmente nas taxas de remoção diárias verificadas para M6, sendo estas mais elevadas que as verificadas para M2 (Figuras 4.18 e 4.19) nos primeiros dias de incubação.

Quanto à comparação entre as taxas de remoção para C7 e para C8, que apresentam a mesma concentração de AN que M7 e M8, verifica-se que estas são inferiores às verificadas para M7 e M8, significando que a degradação de carbono

na forma AN+DMAC não foi feita de forma mais lenta que a verificada para o carbono na forma AN, existindo no entanto um período inicial de adaptação dos microrganismos às elevadas concentrações de carbono correspondentes aos ensaios M7 e M8.

4.5 Ensaio EB5

4.5.1 Evolução do CTD, COD e Biomassa

De forma a conhecer o comportamento da mistura dos três compostos, AN, DMA e DMAC, foi realizado o EB5. As misturas testadas foram as seguintes:

M9 = 2,0 mg/L AN + 7,5 mg/L DMA + 25 mg/L DMAC

M10 = 20 mg/L AN + 7,5 mg/L DMA + 500 mg/L DMAC

M11 = 50 mg/L AN + 15 mg/L DMA + 1500 mg/L DMAC

Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas I.10 e I.11 em anexo.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam a evolução do CTD e do COD nos três ensaios, sendo que a correspondente variação dos SST encontra-se na Figura 4.22.

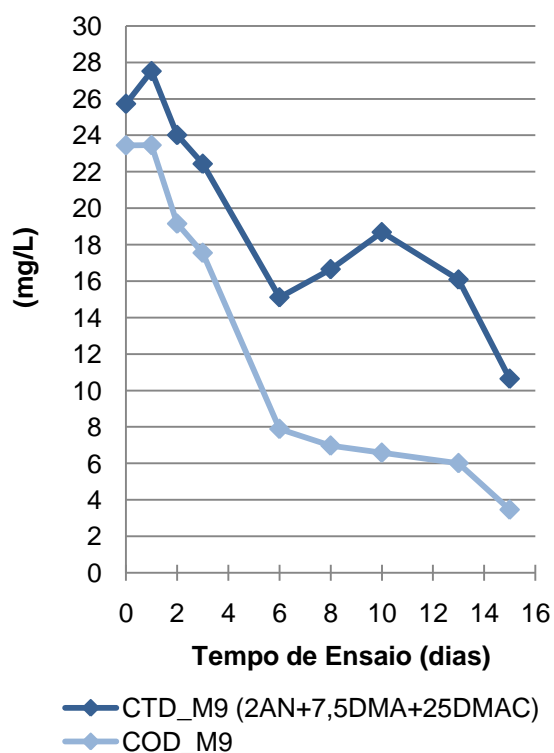


Figura 4.20. Evolução do CTD e do COD para o ensaio M9 ao longo do tempo de ensaio do EB5

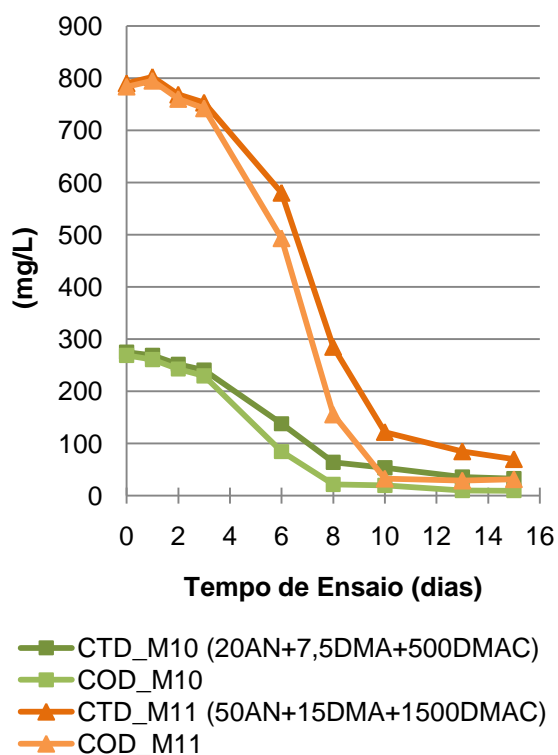


Figura 4.21. Evolução do CTD e do COD para os ensaios M10 e M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5

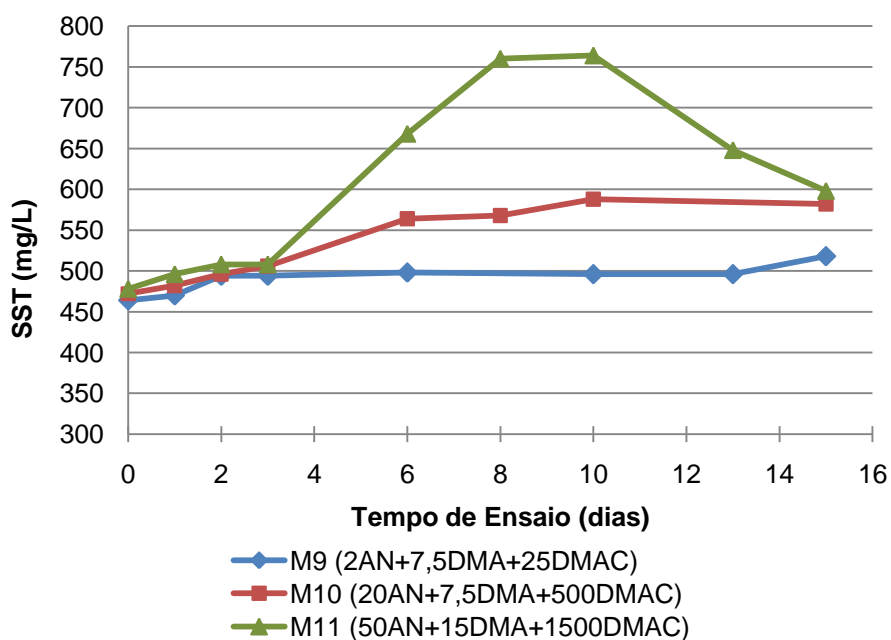


Figura 4.22. Evolução dos SST para os ensaios M9, M10 e M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5

Como se pode analisar, em todos os ensaios se verificou uma diminuição do COD ao longo do tempo, sendo esta mais acentuada no ensaio M11, aquele em que a concentração inicial de carbono era mais elevada. Mais uma vez se verificou um período inicial de aclimação de biomassa, o qual foi mais acentuado e demorado nas concentrações mais elevadas (M10 e M11).

No ensaio M9 ocorreu uma diminuição do COD a partir do 1º dia de ensaio (partindo de um valor de 23,5 mg/L), sendo mais acentuada até ao 6º dia de incubação, abrandando depois até ao fim do tempo de ensaio e atingindo um mínimo de 3,46 mg/L. Esta diminuição foi acompanhada por um crescimento inicial da biomassa (Figura 4.22), mantendo depois um patamar médio de 495 mg/L de SST até ao 10º dia de ensaio. Ao fim deste tempo voltou a verificar-se um aumento da biomassa, acompanhado de degradação do substrato.

Por sua vez, no ensaio M10 também ocorreu uma diminuição do COD inicial, mais acentuada do tempo 3 ao tempo 8, mantendo-se depois a uma velocidade mais lenta até ao final do tempo de incubação, atingindo um mínimo de 9,50 mg/L. É de notar que a degradação contínua de substrato induziu crescimento de biomassa até ao 10º dia de incubação, atingindo um máximo de 588 mg/L de SST, após o que estabilizou até ao final do ensaio devido à escassez de substrato (0,03 mgC/mgSST).

No ensaio M11, em que foram utilizadas as concentrações mais elevadas da combinação dos três compostos em estudo, a diminuição de COD foi bastante acentuada entre o 3º e o 10º dia de incubação, após um período inicial de adaptação de biomassa, atingindo um valor final de 31,4 mg/L. O consumo acentuado de COD desde o tempo 3 ao tempo 10 levou a um crescimento acentuado da biomassa, que atingiu um máximo de 764 mg/L ao 10º dia de incubação, decrescendo a partir daí

devido à limitação do substrato presente do meio face à quantidade de microrganismos existentes (0,04 mgC/mgSST).

4.5.2 Remoção de COD

Na Figura 4.23 é apresentada a evolução da remoção de COD ao longo do tempo para os ensaios M9, M10 e M11.

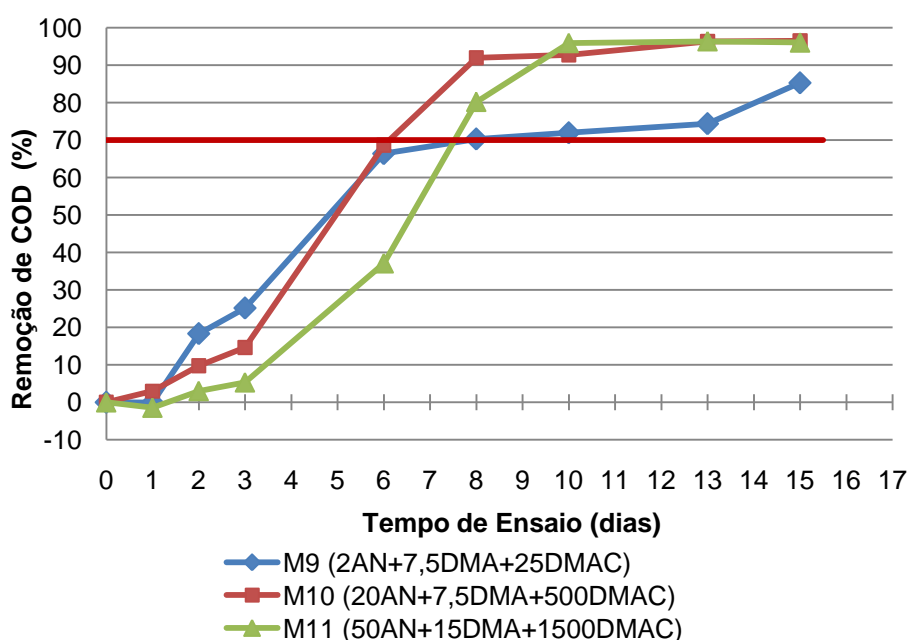


Figura 4.23. Remoção de COD para os ensaios M9 e M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5

Como se pode verificar, nos ensaios M9 e M10 o patamar de 70% de remoção foi praticamente atingido ao fim de 6 dias de incubação, enquanto no ensaio M11 isso só se verificou após o 8º dia. Uma vez que as três concentrações testadas atingem o patamar dos 70% de remoção de COD em menos de 14 dias é possível afirmar que, segundo o método aplicado, estas concentrações apresentam uma fácil biodegradabilidade.

As concentrações mais elevadas (M10 e M11) atingiram 96% ao fim de 15 dias de incubação, enquanto as concentrações mais baixas (M9) não chegaram a 90% de remoção ao fim do mesmo tempo.

Na Tabela 4.4 encontram-se as taxas de remoção globais de COD para os intervalos de tempo considerados, divididas pela concentração média de biomassa existente nesse mesmo intervalo de tempo, para os ensaios M9, M10 e M11.

Tabela 4.5. Dados relativos à taxa de remoção global de COD para os ensaios M9, M10 e M11

| Ensaio | Intervalo de Tempo (dias) | Taxa de Remoção Global de COD (mgC/d.mgSST) | R ² |
|------------|---------------------------|---|----------------|
| M9 | 1 - 6 | 0,006 | 0,99** |
| M10 | 1 - 8 | 0,069 | 0,98** |
| M11 | 1 - 10 | 0,152 | 0,96** |

** p < 0,01

Para estes ensaios, os microrganismos demonstraram degradar de forma mais rápida o carbono presente no ensaio M11, que representa a mistura das maiores concentrações de AN, DMA e DMAC, sendo que as taxas de remoção globais aumentam de acordo com o aumento de carbono de cada ensaio. As taxas de remoção diárias de COD para cada ensaio encontram-se na Figura 4.24.

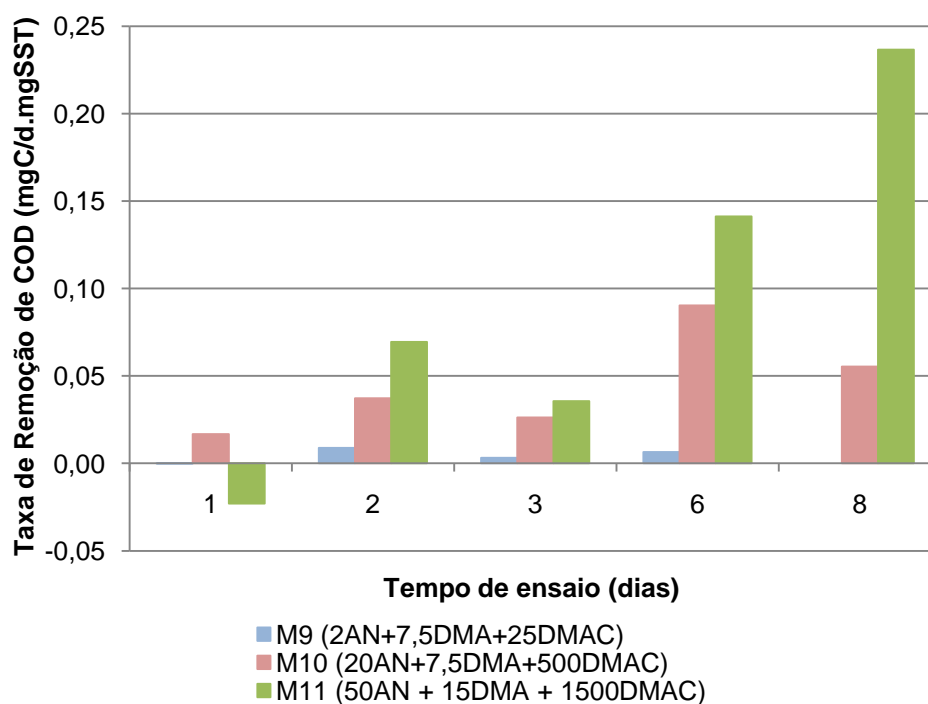


Figura 4.24. Taxa de remoção diária para os ensaios M9 a M11 ao longo do tempo de ensaio do EB5

O ensaio M9 foi o que registou menor taxa de remoção global, baseada em baixas taxas de remoção diárias, tendo como taxa máxima de remoção 0,009 mgC/d.mgSST ao 2º dia de incubação.

Comparando a taxa de remoção global ocorrida em M6 e em M9, que dispõem de igual concentração de AN e de DMAC, estas foram idênticas (0,006 mgC/d.mgSST).

No entanto, o período de dias que decorreu até serem atingidos os 70% de remoção de COD verificado em M9 pode estar na base das reduzidas taxas de remoção diárias, ao contrário do que se verifica no ensaio M6, existindo ainda uma adaptação inicial dos microrganismos em M9.

Relativamente ao ensaio M10, este apresentou uma taxa de remoção acentuada no 6º dia de incubação, atingindo um máximo de 0,090 mgC/d.mgSST, sendo que no dia seguinte a taxa foi mais pequena, atingindo no entanto 92% de remoção de COD. Quanto às concentrações mais elevadas, M11, observou-se uma taxa de remoção negativa no 1º dia de incubação, característica da aclimação dos microrganismos ao meio, sendo que a partir deste dia se verificou um aumento global, mais acentuado do 6º para o 8º dia quando foi atingida uma taxa máxima de remoção de 0,24 mgC/d.mgSST, correspondendo a 80% de remoção de COD.

4.6 Análise Comparativa

A Tabela 4.6 apresenta a comparação do comportamento demonstrado pelos ensaios estudados, de forma a analisar a contribuição de cada composto testado para a biodegradabilidade do meio.

Tabela 4.6. Comparação dos ensaios de cada grupo de ensaios EB2, EB3, EB4 e EB5

| Ensaio | Concentração do Carbono (mgC/L) | Composição (mg/L) | | | Remoção de COD (%) | Período de tempo para atingir 70% Remoção de COD | Taxa de Remoção Global de COD (mgC/d.mgSST) |
|------------|---------------------------------|-------------------|------|------|--------------------|--|---|
| | | AN | DMA | DMAC | | | |
| M1 | 9,40 | 2,00 | 15,0 | - | 62 | 4 dias | 0,003 |
| M2 | 17,4 | 2,00 | 30,0 | - | 69 | 4 dias | 0,002 |
| M6 | 15,2 | 2,00 | - | 25,0 | 85 | 6 dias | 0,006 |
| M9 | 19,2 | 2,00 | 7,50 | 25,0 | 70 | 8 dias | 0,006 |
| C7 | 14,0 | 20,0 | - | - | 61 | 48 horas | 0,014* |
| M3 | 18,0 | 20,0 | 7,50 | - | 70 | 6 dias | 0,014 |
| M7 | 565 | 20,0 | - | 1000 | 78 | 11 dias | 0,119 |
| M10 | 294 | 20,0 | 7,50 | 500 | 92 | 8 dias | 0,069 |
| C8 | 33,9 | 50,0 | - | - | 79 | 24 horas | 0,048* |
| M4 | 41,9 | 50,0 | 15,0 | - | 77 | 3 dias | 0,015 |
| M5 | 49,9 | 50,0 | 30,0 | - | 72 | 4 dias | 0,013 |
| M8 | 1687 | 50,0 | - | 3000 | 70 | 23 dias | 0,140 |
| M11 | 869 | 50,0 | 15,0 | 1500 | 80 | 8 dias | 0,152 |

* Taxa de remoção parcial

Analisando a contribuição de cada composto para a biodegradabilidade em estudo é possível verificar que para a concentração de 2 mg/L de AN, a adição de DMA em concentrações de 15 mg/L e de 30 mg/L não afectou de forma negativa a biodegradabilidade quando comparada com os ensaios isolados de AN em concentrações superiores a 2 mg/L. Admitindo que no limite, meios com concentrações de 2 mg/L de AN são biodegradáveis ao final de 48 horas (como demonstrado pela concentração de 20 mg/L), o consumo de 4 dias para que fossem atingidos 70% de remoção de COD nos ensaios M1 e M2 não são indicativos de uma contribuição negativa. Em relação à mistura de AN e DMAC, este último

composto na concentração de 25 mg/L não mostrou afectar a biodegradabilidade, embora seja notória uma degradação mais demorada do carbono na forma AN+DMAC que na forma AN, consumindo 6 dias até ser atingido o patamar dos 70% de remoção de COD a uma taxa de remoção inferior à verificada para concentrações de AN superiores a 2 mg/L (C7 e C8).

Na mistura dos três compostos nas concentrações mais baixas (M9) foi possível verificar que a degradação de carbono foi mais demorada que no meio com AN isolado (C7), existindo uma contribuição da DMA e da DMAC no período de tempo consumido até ser atingido o limiar de biodegradabilidade.

Para concentrações de 20 mg/L de AN, a biodegradabilidade foi atingida ao final de 48 horas (C7). Quando a mesma concentração de AN foi misturada com DMA em concentrações de 7,5 mg/L, existiu um maior consumo de dias até ser atingido o patamar da biodegradabilidade, a uma taxa de remoção global idêntica à taxa de remoção parcial de C7.

Quanto à contribuição da DMAC, com a mistura de 1000 mg/L deste composto (M7), embora tenha aumentado o período de tempo até ser atingido o limiar da biodegradabilidade, verificou-se que os microrganismos degradaram o carbono na forma AN+DMAC mais rapidamente que na forma AN ou AN+DMA, sendo o consumo de 11 dias até atingir 70% de remoção explicado pelo enorme aumento de carbono verificado de C7 para M7.

Em relação à mistura destas concentrações de AN, DMA e DMAC foi possível verificar que embora a concentração de DMAC passe para metade da ensaiada na mistura AN+DMAC, existiu uma contribuição negativa da DMAC na degradação do carbono na forma AN+DMA+DMAC, levando a um consumo de tempo superior ao

verificado para a degradação de carbono na forma AN+DMA e na forma AN devido à elevada quantidade de carbono correspondente à adição de 500 mg/L de DMAC.

Por fim, no que diz respeito à maior concentração de AN testada (50 mg/L), esta foi removida a uma taxa de 0,048 mgC/d.mgSST, sendo considerada biodegradada ao fim de 24 horas. A mistura de DMA em concentrações de 15 mg/L e de 30 mg/L provocou uma diminuição da velocidade de remoção, contribuindo para um aumento do período de tempo até ser atingido o limiar de biodegradabilidade. Quanto à mistura de 3000 mg/L de DMAC com a referida concentração de AN, apesar do aumento de carbono correspondente à adição de tão elevada concentração de DMAC para a mesma concentração de biomassa, a taxa de remoção de carbono na forma AN+DMAC foi mais célere que a verificada na degradação de AN isolado. Na análise da mistura dos três compostos em estudo, embora a DMAC se encontre em elevada concentração, os microrganismos degradaram o carbono na forma AN+DMA+DMAC mais rapidamente que o verificado nas restantes formas.

É de realçar que comparando o ensaio M11 com o ensaio M7 verifica-se que embora a concentração de DMAC seja superior no primeiro (1500 mg/L), admitindo que a concentração de 20 mg/L de AN é degradada de forma quase idêntica à concentração de 50 mg/L de AN, a presença de DMA no ensaio M11 pode ter contribuído para a redução do período de dias até ser atingido o limiar de biodegradabilidade, contribuindo deste modo positivamente para a degradação do carbono na mistura AN+DMA+DMAC.

É ainda de referir que embora as misturas que envolveram o composto DMAC possuam maiores concentrações de carbono que as misturas que não envolveram este composto, elas são comuns nos efluentes das indústrias de fibras sintéticas,

sendo, por isso, importante testar a biodegradabilidade deste tipo de misturas. Também é importante referir que embora existisse mais carbono disponível para os microrganismos, estes evidenciaram uma maior dificuldade de adaptação para elevadas concentrações de DMAC.

5. CONCLUSÃO

Da análise dos ensaios de biodegradabilidade desenvolvidos no âmbito desta dissertação, conclui-se que existe uma clara influência por parte da DMAC na biodegradabilidade aeróbia de efluentes de indústrias como a de fibras sintéticas.

Os resultados alusivos aos ensaios de biodegradabilidade de meios com AN evidenciaram por parte dos microrganismos uma afinidade para este substrato, o que permitiu degradar de forma célere o carbono presente em qualquer das concentrações testadas (0,2 mg/L, 2,0 mg/L, 20 mg/L e 50 mg/L), podendo-se concluir que efluentes com estas concentrações são biodegradáveis ao final de 48 horas, atingindo-se remoções de COD acima de 70% para a concentração de 50 mg/L.

Embora não de forma tão clara em todas as misturas, os ensaios conjuntos de AN e de DMA permitiram concluir que a mistura de 7,5 mg/L, 15 mg/L e 30 mg/L de DMA com as concentrações de AN referidas anteriormente não contribuíram negativamente para a biodegradabilidade, sendo o meio biodegradável ao final de 4 dias, com remoções de COD superiores a 70% nas misturas de maiores concentrações (50 mg/L AN + 15 mg/L DMA e 50 mg/L AN + 30 mg/L DMA).

A presença de AN em concentrações superiores às de DMA evidenciou contribuir para uma degradação mais rápida do carbono na forma AN+DMA, significando que os microrganismos possuíam maior capacidade para degradar AN do que DMA.

É também possível concluir que existe uma clara influência da DMAC para a biodegradabilidade de efluentes deste tipo de indústria, uma vez que quer sob o ponto de vista da conjugação desta substância com AN, quer sob o ponto de vista da presença conjunta dos três compostos característicos deste tipo de efluentes, foi

notório um aumento do período de tempo até ser atingido o patamar de biodegradabilidade. Embora exista uma taxa de remoção do carbono na forma AN+DMAC e AN+DMA+DMAC superior à verificada para AN e AN+DMA, a elevada concentração de carbono verificada em certas misturas com DMAC (500 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L e 3000 mg/L) provocou uma inibição inicial da actividade microbiana, sendo necessário decorrer um período de adaptação a estas elevadas concentrações de carbono, daí resultando, provavelmente, uma selecção natural de microrganismos com complexos enzimáticos adaptados à degradação de DMAC.

Deste modo, a descarga de efluentes industriais com concentrações esporádicas de DMAC superiores a 500 mg/L, mesmo em mistura com concentrações de AN e de DMA facilmente biodegradáveis, poderão comprometer o processo de degradação no reactor biológico, devido à necessária adaptação microbiana ao excesso de carbono na forma DMAC, o que pode pôr em causa a eficiência de remoção de carbono naquele órgão e a qualidade do efluente tratado.

Os estudos realizados sobre a influência do AN na biodegradabilidade de efluentes industriais são em número reduzido, sendo quase inexistentes estudos do comportamento de misturas deste com os restantes compostos característicos de alguns efluentes industriais, como os compostos estudados nesta dissertação.

Uma vez que este comportamento é em grande parte desconhecido, torna-se fundamental estudá-lo de forma a ser possível definir normas de descarga adequadas a indústrias que apresentem estes compostos nos seus efluentes. Deste modo, como contribuições futuras para o desenvolvimento do tema desta dissertação, poderá ser estudada a influência da concentração mais elevada de DMAC para a biodegradabilidade das misturas dos três compostos e a biodegradabilidade da DMA isolada. Seria também interessante caracterizar os

microrganismos responsáveis pela degradação dos compostos testados em conjunto e, em especial devido à escassez de informação, pela degradação da DMAC, encontrada em outros efluentes industriais.

6. BIBLIOGRAFIA

- AEP - Associação Empresarial Portuguesa. 1999. *Desafios Ambientais da Indústria Têxtil*, Revista AEP Ambiente, nº 28, Lisboa, 14 pp.
- Agteren, M., Keuning, S., Janssen, D. 1998. *Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, London, 4-9.
- APHA - American Public Health Association, AWWA - American Water Works Association, WEF - Water Environment Federation. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Edition, United Book Press, Inc., USA, 1100 pp.
- Arvin, E., Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. 2001. *Wastewater Treatment: Biologic and Chemical Processes*. 3rd Edition., Springer- Verlag, USA, 430 pp.
- ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. 2010. <http://www.atp.pt/gca/index.php?id=18>, consultado em 3 de Junho de 2010 às 14:30min.
- Barbosa, M., Rosa, S., Correa, A., Dvorsak, P., Gomes, G. 2004. *Sector de Fibras Sintéticas e Suprimento de Intermediários Petroquímicos*, Banco Nacional de Desenvolvimento, Rio de Janeiro, 70-86.
- Carneiro, A. 2003. *Estabilização de Enzimas para Modificação de Fibras Sintéticas*, Dissertação de Mestrado em Tecnologias de Fabricação, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Portugal, 18-26.
- Cervantes, F., Pavlostathis, S., Haandel, A. 2006. *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters – Principles and Applications*, IWA Publishing, London, 272- 287.

- Cherem, L. 2004. *Um Modelo para a Predição da Alteração Dimensional em Tecidos de Malha em Algodão*, Tese de Doutorado em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 19-30.
- Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto de 1998, que estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A.
- Directiva Quadro da Água - Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, Jornal Oficial das Comunidades Europeias.
- Engelhardt A. 2009. The Fiber Year 2008/2009 – A World Survey on Textile and Nonwovens Industry, *Oerlinkon Corporation*, **vol. 9**, Arbon, 20-83.
- Epifâneo, L. 2003. *Contribuição para o Estudo da Influência de Dióxido de Carbono no Processo de Biodegradação (Reactor Fed-Batch Proporcional)*, Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Sanitária, Lisboa, 22-36.
- Gorgan, J., Obayashi, A. 1985. *Management of Industrial Pollutants by Anaerobic Processes*, 2nd Edition, Lewis Publishers INC, Chelsea, 47-105.
- Mancy, K., Weber, W. 1971. *Analysis of Industrial Wastewaters*, John Wiley & Sons INC, Canada, 436-477.
- Metcalf & Eddy. 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, McGraw-Hill Companies Inc. 4th Edition, USA, 1819 pp.
- Nogueira, R., Sá, S., Costa, A., Fernandes, P., Brito, A. 2004. *Rejeição de Águas Residuais Industriais na Bacia do Ave: Situação de Referência e Análise*

- Prospectiva*, 11º Encontro Nacional de Saneamento Básico – Universidade do Algarve, Faro, pp. 5-10.
- OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico. 1992. *OCDE Guideline for Testing of Chemicals – Zahn-Wellens/EMPA Test*, 302 B, July, 8 pp.
- OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico. 2001. *SIDS Initial Assessment Report for 13th SIAM*, UNEP PUBLICATIONS, Switzerland, 3-77.
- Odum, E. 2004. *Fundamentos de Ecologia*, 7ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 686-689.
- Oliveira, J. 1982. *Operações e Processos Fundamentais em Engenharia Sanitária, Fundamentos de Depuração Biológica*, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, 8-14.
- Portaria n.º 732-A/96, de 11 de Dezembro, Diário da República n.º 286/96 Suplemento Série I-B, 11 de Dezembro de 1996.
- Ray, B., Lamsam A., Annachhatre A. 2006. Treatment and Management of Wastewater from an Acrylic Fiber Industry, *International Conference on Sustainable Development: Issues and Prospects for Greater Mekong Subregion*, 2-6.
- Regulamento de Descarga de Águas Residuais Industriais, Câmara Municipal de Loures, 2005, 8-16.
- Romero, L., Vieira, J., Martins, R., Medeiros, L. 1995. *Fibras Artificiais e Sintéticas*, Relato Sectorial, 4-11.
- Silva, C. 2002. *Tratamento Alcalino e Enzimático de Fibras Sintéticas*, Dissertação para a Obtenção do Grau de Mestre em Tecnologias da Fabricação; Universidade do Minho, 4-10.

- Stewart, P., Zaebst, D., Zey, J., Herrick, R., Dosemeci, M., Hornung, R., Bloom, T., Pottern, L., Miller, B., Blair, A. 1998. Exposure Assessment for a Study of Workers Exposed to Acrylonitrile, *Scand J. Work Environ Health, Bethesda*, **vol. 24**, 2-12.
- Tabak, H., Quave, S., Mashni, C., Marth, E. 1981. Biodegradability Studies with Organic Priority Pollutant Compounds, *Journal WPCF*, **nº10**, 1503-1518.
- USDHHS – United States Department of Health and Human Services. 1997. *Occupational Safety and Health Administration: Occupation Guideline for Dimethylamine*, National Institute for Occupational Safety and Health, 1-6.
- Vasconcelos, E. 2006. *Análise da Indústria Têxtil e do Vestuário – Estudo Edit Value*; Universidade do Minho, Outubro, 4-17.
- Vezzá, C., Cotait, P. 2006. *Produção de Fibras para Confecção de Tecidos a partir da Reciclagem de PET*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2-8.
- Visvanathan, C., Asano, T. 2007. *The Potential for Industrial Wastewater Reuse*, Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Davis, California, 3-6.
- Wang, C., Lee, C., Cheng, P. 2001. Acrylonitrile Removal from Synthetic Wastewater and Actual Industrial Wastewater with High Strength Nitrogen using a Pure Bacteria Culture, *Water Science & Technology*, **vol. 42**, 349-352.
- Watts, J., Larson, P. 2001. *Encyclopedia of Chemical Technology – Dimethylamine*, John Willey & Sons INC., 5-7.
- WHO - World Health Organization. 2009. *Acrylonitrile*, IARC Monographs - Volume 71, France, 43-60.

- Wyatt, J., Knowles, C. 1995. *Microbial Degradation of Acrylonitrile Waste Effluents: The Degradation of Effluents and Condensates from the Manufacture of Acrylonitrile*, International Biodeterioration & Biodegradation, **vol.35**, 221-248.
- Zhou, X., Zhang, Y., Xu, D., Cao, W., Dai, C., Qiang, Z., Yang, Z., Zhao, J. 2008. Treatment of Succinonitrile Wastewater by Immobilized High Efficiency Microorganism Strains, *Water Science & Technology*, **vol. 58**, 912-915.

ANEXOS

***ANEXO I -
Resultados dos Ensaïos***

Tabela I.1. Resultados obtidos para os ensaios C1 e C2 do EB1

| Tempo de Ensaio (dias) | C1 | | | | | | C2 | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|---------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|---------------------|
| | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC/mgSST) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC/mgSST) |
| 0 | 5,61 | 2,28 | 3,33 | 0,00 | 554 | 0,006 | 5,44 | 2,23 | 3,20 | 0,00 | 514 | 0,006 |
| 1 | 11,1 | 4,25 | 6,81 | -104 | 534 | 0,013 | 12,6 | 4,42 | 8,17 | -155 | 464 | 0,018 |
| 2 | 10,7 | 3,80 | 6,91 | -107 | 494 | 0,014 | 12,2 | 4,39 | 7,78 | -143 | 480 | 0,016 |
| 3 | 11,9 | 3,66 | 8,21 | -146 | 404 | 0,020 | 12,0 | 4,27 | 7,77 | -143 | 534 | 0,015 |
| 6 | 11,7 | 2,59 | 9,07 | -172 | 400 | 0,023 | 11,7 | 2,41 | 9,26 | -189 | 520 | 0,018 |
| 7 | 11,5 | 3,19 | 8,31 | -149 | 392 | 0,021 | 12,5 | 3,29 | 9,26 | -189 | 518 | 0,018 |
| 10 | 11,3 | 2,83 | 8,46 | -154 | 388 | 0,022 | 11,2 | 2,79 | 8,38 | -162 | 494 | 0,017 |

Tabela I.2. Resultados obtidos para os ensaios C3 e C4 do EB1

| | C3 | | | | | | | C4 | | | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|---------------------------------------|-------|
| Tempo de Ensaio (dias) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC/mg SST) | Taxa de remoção diária (mgC/d.mg SST) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC/mg SST) | Taxa de remoção diária (mgC/d.mg SST) | |
| 0 | 14,6 | 2,40 | 12,2 | 0,00 | 576 | 0,021 | | 32,2 | 2,56 | 29,6 | 0,00 | 508 | 0,058 | | |
| 1 | 11,7 | 4,05 | 7,64 | 37,1 | 524 | 0,015 | 0,008 | 16,5 | 4,36 | 12,2 | 58,9 | 588 | 0,021 | 0,032 | |
| 2 | 10,8 | 3,82 | 6,95 | 42,8 | 554 | 0,013 | 0,001 | 14,7 | 3,99 | 10,7 | 64,0 | 628 | 0,017 | 0,002 | |
| 3 | 11,9 | 3,53 | 8,40 | 30,9 | 556 | 0,015 | -0,002 | 13,3 | 3,08 | 10,2 | 65,5 | 660 | 0,016 | 0,000 | |
| 6 | 11,3 | 2,23 | 9,03 | 25,7 | 570 | 0,016 | -0,000 | 13,4 | 2,58 | 10,8 | 63,4 | 646 | 0,017 | -0,000 | |
| 7 | 11,6 | 2,76 | 8,82 | 27,5 | 550 | 0,016 | 0,000 | 12,5 | 3,21 | 9,33 | 68,5 | 636 | 0,015 | 0,002 | |
| 10 | 11,4 | 2,71 | 8,68 | 28,6 | 570 | 0,015 | 0,000 | 11,9 | 2,52 | 9,40 | 68,3 | 578 | 0,016 | 0,000 | |
| Taxa de Remoção | | | | | | | 0,008 | Taxa de Remoção | | | | | | | 0,032 |

Tabela I.3. Resultados obtidos para os ensaios C5 e C6 do EB2

| Tempo de Ensaio (horas) | C5 | | | | | | C6 | | | | | |
|-------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|---------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|---------------------|
| | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mgSST) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mgSST) |
| 0 | 6,44 | 2,10 | 4,35 | 0,00 | 502 | 0,009 | 7,26 | 2,05 | 5,21 | 0,00 | 530 | 0,010 |
| 3 | 9,98 | 4,60 | 5,38 | -23,7 | 485 | 0,011 | 12,6 | 4,96 | 7,63 | -46,5 | 468 | 0,016 |
| 6 | 10,4 | 5,03 | 5,37 | -23,5 | 470 | 0,011 | 11,3 | 5,06 | 6,21 | -19,3 | 432 | 0,014 |
| 24 | 10,1 | 4,99 | 5,10 | -17,2 | 464 | 0,011 | 11,1 | 4,52 | 6,54 | -25,5 | 440 | 0,015 |
| 27 | 10,1 | 4,89 | 5,20 | -19,6 | 472 | 0,011 | 10,3 | 4,89 | 5,44 | -4,44 | 480 | 0,011 |
| 30 | 10,5 | 4,45 | 6,01 | -38,3 | 456 | 0,013 | 10,4 | 4,37 | 6,06 | -16,4 | 458 | 0,013 |
| 48 | 10,3 | 4,00 | 6,28 | -44,5 | 452 | 0,014 | 10,7 | 4,55 | 6,12 | -17,4 | 426 | 0,014 |
| 51 | 9,47 | 3,80 | 5,67 | -30,4 | 426 | 0,013 | 10,6 | 3,87 | 6,76 | -29,8 | 390 | 0,017 |
| 53 | 9,55 | 3,38 | 6,17 | -41,9 | 380 | 0,016 | 9,91 | 3,30 | 6,61 | -27,0 | 402 | 0,025 |

Tabela I.4. Resultados obtidos para os ensaios C7 e C8 do EB2

| | C7 | | | | | | | C8 | | | | | | | |
|-------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|------------------------------------|-----------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|------------------------------------|-------|
| Tempo de Ensaio (horas) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mgS ST) | |
| 0 | 15,8 | 2,24 | 13,6 | 0,00 | 570 | 0,024 | | 33,7 | 2,28 | 31,4 | 0,00 | 516 | 0,061 | | |
| 24 | 10,5 | 4,43 | 6,10 | 55,1 | 504 | 0,012 | 0,014 | 11,0 | 4,33 | 6,70 | 78,7 | 508 | 0,013 | 0,048 | |
| 48 | 9,15 | 3,85 | 5,31 | 60,9 | 410 | 0,013 | 0,002 | 9,50 | 3,15 | 6,37 | 79,7 | 486 | 0,013 | 0,001 | |
| Taxa de Remoção | | | | | | | 0,014 | Taxa de Remoção | | | | | | | 0,048 |

Tabela I.5. Resultados obtidos para os ensaios M1 e M2 do EB3

| | M1 | | | | | | | M2 | | | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------------------------------|--|
| Tempo de Ensaio (dias) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | |
| 0 | 13,3 | 1,51 | 11,7 | 0,00 | 676 | 0,017 | | 20,7 | 1,69 | 19,0 | 0,00 | 658 | 0,029 | | |
| 1 | 20,2 | 8,37 | 11,5 | 2,30 | 680 | 0,017 | 0,000 | 34,8 | 15,3 | 17,8 | 6,66 | 700 | 0,025 | 0,002 | |
| 2 | 19,7 | 12,0 | 7,75 | 34,0 | 741 | 0,010 | 0,005 | 33,6 | 16,4 | 17,2 | 9,71 | 745 | 0,023 | 0,001 | |
| 3 | 16,9 | 10,8 | 6,07 | 48,3 | 756 | 0,008 | 0,002 | 48,0 | 32,7 | 15,4 | 19,3 | 768 | 0,020 | 0,002 | |
| 4 | 16,0 | 11,5 | 4,47 | 61,9 | 756 | 0,006 | 0,002 | 44,0 | 38,0 | 5,99 | 68,5 | 784 | 0,008 | 0,012 | |
| 6 | 15,8 | 9,95 | 6,22 | 47,0 | 718 | 0,009 | -0,001 | 53,8 | 46,3 | 7,44 | 60,9 | 696 | 0,011 | -0,001 | |
| 8 | 14,7 | 7,07 | 7,68 | 34,6 | 716 | 0,011 | -0,001 | 55,8 | 45,9 | 9,85 | 48,2 | 690 | 0,014 | -0,002 | |
| 10 | 10,3 | 4,11 | 6,16 | 47,5 | 706 | 0,009 | -0,001 | 40,7 | 30,9 | 9,84 | 48,3 | 694 | 0,014 | 0,000 | |
| 13 | 7,03 | 9,63 | 5,95 | 49,3 | 708 | 0,008 | 0,000 | 15,6 | 7,66 | 7,96 | 58,2 | 684 | 0,012 | 0,001 | |
| | | | | Taxa de Remoção | | 0,003 | | | | | | Taxa de Remoção | | 0,002 | |

Tabela I.6. Resultados obtidos para o ensaio M3 do EB3

| Tempo de Ensaio (dias) | M3 | | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|---------------------|-----------------------------------|
| | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mgSST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mgSST) |
| 0 | 25,5 | 2,22 | 23,3 | 0,00 | 484 | 0,048 | |
| 1 | 16,4 | 3,98 | 12,5 | 46,6 | 496 | 0,025 | 0,022 |
| 2 | 13,4 | 3,95 | 9,50 | 59,3 | 510 | 0,019 | 0,006 |
| 3 | 12,7 | 3,91 | 8,82 | 62,2 | 488 | 0,018 | 0,001 |
| 6 | 11,8 | 4,67 | 7,11 | 69,5 | 500 | 0,014 | 0,001 |
| 10 | 9,76 | 3,76 | 6,00 | 74,3 | 496 | 0,012 | 0,001 |
| 13 | 6,91 | 1,80 | 5,11 | 78,1 | 486 | 0,011 | 0,001 |
| Taxa de Remoção | | | | | | | 0,014 |

Tabela I.7. Resultados obtidos para os ensaios M4 e M5 do EB3

| | M4 | | | | | | | M5 | | | | | | | |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|----------------------|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------------------------------|--|
| Tempo de Ensaio (dias) | CTD (mg/ L) | CID (mg /L) | COD (mg/ L) | Remoção COD (%) | SST (mg /L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | CTD (mg/ L) | CID (mg/ L) | COD (mg/ L) | Remoção COD (%) | SST (mg/ L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | |
| 0 | 41,7 | 1,51 | 40,2 | 0,00 | 668 | 0,060 | | 50,2 | 1,72 | 48,4 | 0,00 | 632 | 0,077 | | |
| 1 | 36,1 | 8,90 | 27,2 | 32,2 | 696 | 0,039 | 0,019 | 49,4 | 13,7 | 35,6 | 26,5 | 678 | 0,053 | 0,019 | |
| 2 | 27,6 | 13,9 | 13,6 | 66,1 | 724 | 0,019 | 0,019 | 49,9 | 24,2 | 25,6 | 47,1 | 730 | 0,035 | 0,014 | |
| 3 | 28,6 | 19,4 | 9,27 | 77,0 | 732 | 0,013 | 0,006 | 54,2 | 29,5 | 20,0 | 58,7 | 690 | 0,029 | 0,008 | |
| 4 | 31,6 | 25,1 | 6,52 | 83,8 | 752 | 0,009 | 0,004 | 49,1 | 35,3 | 13,8 | 71,5 | 668 | 0,021 | 0,009 | |
| 6 | 38,0 | 30,9 | 7,14 | 82,3 | 670 | 0,011 | 0,000 | 53,1 | 39,7 | 13,4 | 72,4 | 650 | 0,021 | 0,000 | |
| 8 | 49,5 | 37,8 | 11,71 | 70,9 | 660 | 0,018 | -0,003 | 55,5 | 40,8 | 15,6 | 67,8 | 644 | 0,024 | -0,002 | |
| 10 | 36,0 | 26,4 | 9,55 | 76,2 | 674 | 0,014 | 0,002 | 47,2 | 34,3 | 12,9 | 73,5 | 652 | 0,020 | 0,002 | |
| 13 | 15,1 | 7,87 | 7,26 | 81,9 | 660 | 0,011 | 0,001 | 26,7 | 17,5 | 9,22 | 81,0 | 524 | 0,018 | 0,002 | |
| | | | | Taxa de Remoção | | 0,015 | | | | | | Taxa de Remoção | | 0,013 | |

Tabela I.8. Resultados obtidos para o ensaio M6 do EB4

| Tempo de Ensaio (dias) | M6 | | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|---------------------|-----------------------------------|
| | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mgSST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mgSST) |
| 0 | 23,3 | 2,30 | 21,0 | 0,00 | 444 | 0,047 | |
| 1 | 21,0 | 3,49 | 17,5 | 16,8 | 484 | 0,036 | 0,008 |
| 2 | 20,9 | 4,16 | 16,8 | 20,2 | 480 | 0,035 | 0,002 |
| 3 | 20,9 | 4,12 | 16,6 | 20,0 | 480 | 0,035 | 0,000 |
| 6 | 8,35 | 5,13 | 3,22 | 84,7 | 506 | 0,006 | 0,009 |
| 8 | 8,91 | 4,55 | 4,37 | 79,2 | 444 | 0,009 | -0,001 |
| 10 | 8,40 | 4,01 | 4,39 | 79,1 | 462 | 0,009 | 0,000 |
| 13 | 7,19 | 2,78 | 4,41 | 79,0 | 452 | 0,009 | 0,000 |
| 15 | 6,97 | 2,56 | 4,41 | 79,0 | 452 | 0,009 | 0,000 |
| Taxa de Remoção | | | | | | | 0,006 |

Tabela I.9. Resultados obtidos para os ensaios M7 e M8 do EB4

| | M7 | | | | | | | | M8 | | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|------------------------------------|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|------------------------------------|
| Tempo de Ensaio (dias) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | Tempo de Ensaio (dias) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) |
| 0 | 533 | 4,89 | 529 | 0,00 | 464 | 1,14 | | 0 | 1530 | 4,85 | 1525 | 0,00 | 504 | 3,03 | |
| 1 | 534 | 5,79 | 528 | 0,08 | 460 | 1,15 | 0,000 | 1 | 1554 | 6,41 | 1548 | -1,47 | 490 | 3,16 | -0,045 |
| 2 | 521 | 5,93 | 515 | 2,52 | 462 | 1,12 | 0,028 | 2 | 1554 | 6,62 | 1547 | -1,42 | 454 | 3,41 | 0,001 |
| 3 | 479 | 26,0 | 453 | 14,3 | 522 | 0,87 | 0,127 | 3 | 1553 | 6,87 | 1509 | -1,38 | 498 | 3,03 | 0,080 |
| 4 | 401 | 47,7 | 354 | 33,1 | 536 | 0,66 | 0,188 | 4 | 1522 | 17,9 | 1504 | 1,38 | 590 | 2,55 | 0,008 |
| 7 | 249 | 59,6 | 189 | 64,2 | 550 | 0,34 | 0,101 | 7 | 1163 | 172 | 991 | 35,0 | 680 | 1,46 | 0,269 |
| 9 | 225 | 51,6 | 174 | 67,1 | 566 | 0,31 | 0,014 | 9 | 1047 | 179 | 868 | 43,1 | 718 | 1,21 | 0,088 |
| 11 | 173 | 57,8 | 115 | 78,3 | 498 | 0,23 | 0,055 | 11 | 959 | 210 | 748 | 50,9 | 770 | 0,97 | 0,080 |
| 14 | 116 | 49,5 | 66,9 | 87,3 | 488 | 0,14 | 0,032 | 14 | 798 | 211 | 588 | 61,5 | 714 | 0,82 | 0,072 |
| 16 | 70,2 | 30,5 | 39,7 | 92,5 | 486 | 0,08 | 0,028 | 16 | 784 | 218 | 567 | 62,8 | 704 | 0,80 | 0,015 |
| 18 | 60,7 | 28,2 | 32,4 | 93,9 | 464 | 0,07 | 0,008 | 18 | 780 | 221 | 559 | 63,3 | 660 | 0,85 | 0,005 |
| | | | | Taxa de Remoção | | 0,119 | | 21 | 648 | 172 | 475 | 68,8 | 580 | 0,82 | -0,008 |
| | | | | | | | | 23 | 626 | 171 | 455 | 70,2 | 546 | 0,83 | 0,018 |
| | | | | | | | | | | | | Taxa de Remoção | | 0,140 | |

Tabela I.10. Resultados obtidos para os ensaios M9 e M10 do EB5

| | M9 | | | | | | | M10 | | | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|----------------------|------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------------------------------|--|
| Tempo de Ensaio (dias) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mg SST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mg SST) | |
| 0 | 25,7 | 2,28 | 23,5 | 0,00 | 464 | 0,05 | | 275 | 5,96 | 269 | 0,00 | 472 | 0,57 | | |
| 1 | 27,5 | 4,06 | 23,5 | -0,04 | 470 | 0,05 | -0,000 | 269 | 7,80 | 261 | 2,97 | 482 | 0,54 | 0,017 | |
| 2 | 24,0 | 4,87 | 19,2 | 18,3 | 494 | 0,04 | 0,009 | 252 | 8,84 | 243 | 9,75 | 496 | 0,49 | 0,037 | |
| 3 | 22,4 | 4,89 | 17,6 | 25,2 | 494 | 0,04 | 0,003 | 241 | 11,3 | 230 | 14,6 | 506 | 0,45 | 0,026 | |
| 6 | 15,1 | 7,22 | 7,89 | 66,4 | 498 | 0,02 | 0,019 | 138 | 53,4 | 84,4 | 68,6 | 564 | 0,15 | 0,090 | |
| 8 | 16,7 | 9,68 | 6,97 | 70,3 | 496 | 0,01 | 0,002 | 63,7 | 42,0 | 21,7 | 91,9 | 568 | 0,04 | 0,055 | |
| 10 | 18,7 | 12,1 | 6,58 | 71,9 | 476 | 0,01 | 0,001 | 53,5 | 33,9 | 19,6 | 92,7 | 588 | 0,03 | 0,002 | |
| 13 | 16,1 | 10,1 | 6,01 | 74,4 | 496 | 0,01 | 0,002 | 35,9 | 25,9 | 10,0 | 96,3 | 552 | 0,02 | 0,006 | |
| 15 | 10,6 | 7,18 | 3,46 | 85,3 | 518 | 0,01 | 0,005 | 32,6 | 23,1 | 9,50 | 96,5 | 582 | 0,02 | 0,001 | |
| | | | | Taxa de Remoção | | 0,006 | | | | | | Taxa de Remoção | | 0,069 | |

Tabela I.11. Resultados obtidos para o ensaio M11 do EB5

| Tempo de Ensaio (dias) | M11 | | | | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|---------------------|-----------------------------------|
| | CTD (mg/L) | CID (mg/L) | COD (mg/L) | Remoção COD (%) | SST (mg/L) | COD/SST (mgC.mgSST) | Taxa de rem. diária (mgC/d.mgSST) |
| 0 | 790 | 6,45 | 784 | 0,00 | 478 | 1,64 | |
| 1 | 803 | 7,52 | 795 | -1,43 | 496 | 1,60 | -0,023 |
| 2 | 769 | 8,36 | 760 | 3,01 | 508 | 1,50 | 0,069 |
| 3 | 753 | 11,0 | 742 | 5,32 | 508 | 1,46 | 0,036 |
| 6 | 580 | 87,2 | 493 | 37,1 | 668 | 0,74 | 0,141 |
| 8 | 285 | 129 | 155 | 80,2 | 760 | 0,20 | 0,237 |
| 10 | 122 | 89,3 | 32,5 | 95,9 | 764 | 0,04 | 0,081 |
| 13 | 84,6 | 55,8 | 28,8 | 96,3 | 648 | 0,04 | 0,002 |
| 15 | 69,7 | 38,4 | 31,4 | 96,0 | 598 | 0,05 | -0,002 |
| Taxa de Remoção | | | | | | | 0,152 |